



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Manresa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Ciència, tecnologia i societat. Estudi de processos químics per l'obtenció de diferents substàncies químiques

Serafín Peralta Mena

Grau en Enginyeria química

Curs 2017

Índex

1 Objectius	3
2 Introducció	4
3 Operacions unitàries	5
4 Normativa REACH	20
5 Tractament de residus	22
5.1 Tractaments biològics	22
5.1.1 Compostatge	22
5.1.2 Biometanització	24
5.2 Tractaments mecànics	25
5.3 Tractaments mecanico-biològics	26
6 Economia verda	27
7 Processos	28
7.1 Gas de síntesi	28
7.1.1 Reformat amb vapor del gas natural	28
7.1.2 Gasificació del carboni i fraccions pesades del petroli	30
7.1.3 Electròlisi de l'aigua	32
7.1.4 Comparació	33
7.2 Fabricació de l'àcid sulfúric	34
7.2.1 Mètode de les càmeres de plom	34
7.2.2 Mètode de contacte	37
7.2.3 Comparació	39
7.3 Fabricació d'oxigen	40
7.3.1 Adsorció per oscil·lació de pressió	40
7.3.2 Destil·lació criogènica de l'aire	42
7.3.3 Electròlisi de l'aigua	43
7.3.4 Comparació	43
7.4 Fabricació del carbonat de sodi	44
7.4.1 Procés Leblanc	44
7.4.2 Mètode Solvay	46
7.4.3 Comparació	48
7.5 Obtenció del fenol	49
7.5.1 Via benzenosulfonic	49
7.5.2 Procés de Raschig	53
7.5.3 Procediment del cumè	55

7.5.4 Comparació	58
7.6 Obtenció del metanol	59
7.6.1 Destil·lació destructiva	59
7.6.2 Procés Lurgi	60
7.6.3 Procés ICI	62
7.6.4 Comparació	62
7.7 Obtenció del formaldehid	63
7.7.1 Procés amb catalitzador de plata	63
7.7.2 Procés amb catalitzadors amb òxids de metalls	66
7.7.3 Comparació	67
7.8 Producció de cetona	68
7.8.1 Deshidrogenació del isopropanol	68
7.8.2 Procediment del cumè	69
7.8.3 Comparació	69
7.9 Obtenció de l'àcid cianhídric	70
7.9.1 Procés Sohio	70
7.9.2 Mètode d'Andrussow	73
7.9.3 Mètode Shawiagan	75
7.9.4 Mètode BMA	76
7.9.5 Comparació	76
7.10 Obtenció d'àcid acètic	78
7.10.1 Procés Monsanto	78
7.10.2 Per oxidació del butà	79
7.10.3 Oxidació del acetaldehid	80
7.10.4 Comparació	81
7.11 Obtenció d'acetaldehid	82
7.11.1 Obtenció a partir de etanol	82
7.11.2 Oxidació catalítica de l'etilè	84
7.11.3 Comparació	85
8 Conclusions	86
9 Bibliografia	

1 Objectius

L'objectiu d'aquest treball serà buscar diferents mètodes de producció d'una substància i comparar-los entre ells indicant quins són millors des de el punt de vista econòmic i també des de l'ecològic.

2 Introducció

La indústria química quan va començar a fer productes en grans quantitats, no tenien limitacions o molt poques restriccions alhora d'emetre contaminants i parts dels residus que es produïen no es podien aprofitar sigui per desconeixement del seu us o per no disposar de tecnologia adequada.

Hi va haver un moment en el que això es va començar a controlar més, ja que tot això podia produir problemes en el futur, com el canvi climàtic i el forat de la capa d'ozó, entre altres (Fernandez A.).

També es van imposar impostos en funció de la quantitat de contaminants que porta l'aigua, ja que aquesta aigua va als rius, passa per depuradores i la utilitzem a casa nostra.

L'electricitat també es controlada ja que en funció de com estigui dissenyada la instal·lació elèctrica, necessitarà més o menys potencia per a alimentar els mateixos elements, per això mateix es molt important aquesta distribució, la qual podria provocar una penalització en el preu de la factura elèctrica. A més, habitualment la indústria química necessita enorme quantitat d'energia sigui per escalfar, produir vapors o altres operacions.

Es per això que, també es van començar a fer recirculacions, ja sigui de matèria o per motius energètics, ja que es tonteria escalfar un reactiu en un forn quan llencem un producte que volem refredar, i això en grans quantitats son molts diners.

Tot i aquests problemes, actualment només s'aplica en els països més desenvolupats, ja que els països emergents, sigui pels costos que suposarien les millores o bé per què no disposen de les noves tecnologies ni de les normatives creades.

També cal dir que per aconseguir alguns certificats de qualitat has de ser responsable amb el consum de recursos i fins i tot pots tenir bonificacions en algunes factures.

3 Operacions unitàries

Destil·lació

S'utilitza per a purificació de líquids i per a obtenir per separat els components d'una mescla. Succeeix en una columna de destil·lació (figura 1). La més coneguda seria en el món del petroli; també s'utilitza per a obtenir alcohol i productes petroquímics, per separar els components de l'aire, dessalinitzar aigua, indústria cosmètica, farmacèutica i química...

Es basa en la diferència de punts d'ebullició diferent dels components de la mescla. Quan major és la diferència entre els punts d'ebullició, més puresa s'obté en la separació.

La tècnica consisteix en escalfar la mescla fins que entra en ebullició, de manera que la temperatura va augmentant fins arribar a la temperatura d'ebullició del component més volàtil (punt d'ebullició més baix). Els vapors arriben a uns condensadors i tornen a l'estat líquid. El líquid destil·lat tindrà la mateixa composició que el vapor destil·lat, per la qual cosa estarà enriquit en la substància més volàtil mentre que el líquid de la mescla inicial quedarà més enriquit en el líquid menys volàtil.

Les primeres columnes de destil·lació van aparèixer al segle XIX; gràcies a això, es van poder descobrir el toluè, el xilè i el benzè. Durant aquest segle ja es va començar a utilitzar plats perforats, preescalfament d'aliment i el reflux i es va començar a optimitzar el seu funcionament al segle XX. El reflux és una tècnica experimental que consisteix en retornar part del destil·lat a la columna en forma líquida, això produeix un enriquiment del vapor degut a que la composició del líquid en els components més volàtils del sistema és sempre superior a la del líquid en equilibri amb el vapor que entra en contacte.



Figura 1: Columnes de destil·lació. Extret de: http://www.tendencias21.net/Siete-procesos-de-separacion-quimica-para-cambiar-el-mundo_a42547.html

Hi ha diferents tipus de destil·lacions:

- **Simple:** Es separen líquids amb punts d'ebullició inferiors als 150°C a pressió atmosfèrica, per eliminar-ne impureses no volàtils o d'altres líquids no miscibles que presenti un punt d'ebullició com a mínim 25 graus per sobre del primer.
- **Fraccionada:** Es més complexa ja que els components tenen punts d'ebullició similars entre ells. Una part del destil·lat torna del condensador goteja sobre una columna amb plaques, alhora que el vapor que es dirigeix al condensat fa bombollar el líquid de les plaques, provocant una interacció entre ells, com que això es produeix a cada placa, es podria dir que es com una redestil·lació. Un inconvenient es que part del destil·lat ha de fer part del cicle un altre cop quan arriba com a reflux, però s'obté major puresa.
- **Per arrossegament de vapor:** Si dos líquids s'escalfen i cap es veu afectat per la presència de l'altre i s'evaporen en un determinat grau solament per la seva pròpia volatilitat. Aquesta mescla bull a una temperatura inferior més baixa que la dels components. El percentatge de cada substància es correspon amb la seva pressió de vapor.
- **Al buit:** S'utilitza per a substàncies que tenen punts d'ebullició molt alts o per a obtenir una major eficàcia.

- **Azeotròpica:** Per trencar un azeotrop s'introdueix un tercer component a una mescla binària que tingui una separació difícil, formant aquest tercer component un azeotrop amb un component dels que es volen separar
- **Extractiva:** Es un mètode de rectificació multicomponent. En una mescla binària molt difícil o impossible de separar a la qual s'afegeix un tercer component que altera la volatilitat relativa dels components originals. Aquest tercer component es poc volàtil, per la qual cosa s'evapora molt poc.
- **Destructiva:** Es la separació de substàncies a elevada temperatura, de manera que es descomposa en diversos productes per fraccionament.
- **Molecular centrífuga:** En una columna llarga que conte una mescla de gasos la qual es tanca hermèticament i es col·loca en posició vertical, de manera que es produeix una separació parcial dels gasos com a resultat de la gravetat. En una centrífugadora d'alta velocitat les forces separen els components més lleugers dels més pesats.

Absorció

Es una operació unitària en la que hi ha una transferència de matèria entre un gas i un líquid, per a que aquest dissolguin certs components del gas.(Fernández)

Pot ser una absorció física si el gas només es dissol en el líquid, però també pot ser una absorció química en cas de que líquid i gas reaccionin.

Aquesta operació es du a terme en columnes de plats i de rebliments i també en torres de pulverització, que son columnes buides en les que el líquid entra a una pressió per un sistema de dutxa, circulant el gas en sentit contrari. Es poden utilitzar els mateixos aparells que en la destil·lació. Els rebliments son més eficients que els plats ja que provoquen més contacte. Quan més alta es una torre, generalment es menys eficient

Aquesta tècnica, principalment s'utilitza per a eliminar gasos àcids en corrents gasosos.

El dissolvent a de ser selectiu per a cada gas. Es més eficient a pressions elevades i temperatures baixes. S'ha d'evitar la difusió molecular, que es que el líquid es dissolgui en el gas.



Figura 2: Columna d'absorció. Extret de: <http://www4.ujaen.es/~ecastro/proyecto/equipos.html>

Extracció sòlid-líquid

Es un procés en que un dissolvent líquid passa a través d'un sòlid pulveritzat per a que es produeixi la dissolució d'un o més components solubles del sòlid. Quan més gran és el contacte entre líquid i sòlid, més eficiència hi ha. Principalment s'utilitza en sistemes de purificació. Es pot fer en una etapa o en diverses etapes. Aquest procés té una gran importància en la metal·lúrgia i a la indústria farmacèutica.

La mescla està formada per un solut, que passa del sòlid al líquid; un sòlid inert, que queda sempre a la fase sòlida, és a dir, és la part sòlida que no canviarà d'estat, i un solvent, que és la part líquida que entra en contacte amb el sòlid.

El procediment és el següent: La mostra ha d'estar seca i dividida i s'escalfa un matràs amb una manta calefactora fins que el líquid orgànic (solvent) s'evapora, després el vapor del dissolvent travessa un cartutx que conté la mostra ascendint per el contenidor fins al refrigerant; un cop el vapor ha arribat al refrigerant, aquest condensa i cau en forma líquida novament al matràs, però

en el seu camí xoca amb la mostra i la dissol. L'analit dissolt en el dissolvent orgànic passa per un sifó en el qual a l'omplir-se i desbordar, descarrega sobre el matràs rodo.

Un cop la dissolució ha finalitzat, s'evapora el dissolvent per concentrar la mostra.



Figura 3: Extracció líquid-sòlid. Extret de: <http://santafe-ar.all.biz/extraccin-slido-liquido-g35380#.WQiZUXyweM8>

Extracció líquid-líquid

Consisteix en separar una o diverses substàncies dissoltes mitjançant la seva transferència a un altre dissolvent insoluble en el primer. La transferència s'aconsegueix en el contacte directe entre les dues fases líquides. Una de les fases es dispersada en l'altre per augmentar la superfície interfacial i augmentar el caudal de transferència.

Es pot veure afectat per les condicions de pressió, temperatura i velocitat de flux; així com pel grau de separació desitjat, el dissolvent utilitzat i la formació d'emulsió i d'escumes.

Es pot operar en els mateixos aparells que la destil·lació i en absorció, però també n'hi ha d'altres més específics per a aquest mètode. Per seleccionar quin es l'ideal s'hauria de mirar els beneficis de cada aparell i els inconvenients, conjuntament amb els costos de l'aparell i els energètics.

Adsorció

Consisteix en la eliminació d'alguns components mitjançant una fase sòlida que els reté. Es un fenomen de superfície. Les molècules, àtoms o ions adsorbts estan confinats en uns porus de la superfície de sòlid.

Es veu afectada per la temperatura, la polaritat de la substància, el tipus de compost que vol ser eliminat i la concentració en la que es troba, la presència d'altres substàncies i del pH.

S'utilitza en processos químics accelerats amb catalitzadors. També s'utilitza en la cromatografia de líquids i gasos.

Hi ha diversos tipus d'adsorció:

- **Per intercanvi:** Solut i adsorbent son atrets per forces electrostàtiques
- **Per forces de Van der Waals:** l'adsorbat no esta fix en la superfície de l'adsorbent, sinó que te mobilitat per la interfase. Predomina a temperatures baixes.
- **Química:** Succeeix quan hi ha interacció química entre l'adsorbat i l'adsorbent



Figura 4: Equip d'adsorció. Extret de: <http://www.directindustry.es/prod/atlas-copco-compressors-usa/product-20545-658319.html>

Evaporació

És un pas físic que consisteix en el pas lent i gradual d'un estat líquid a un estat gasos, quan ha adquirit suficient energia per vèncer la tensió superficial.

L'evaporació es dona a qualsevol temperatura, però a mes temperatura, mes rapida es produeix, de manera que no es necessari arribar al punt d'ebullició. Quan existeix un espai lliure sobre el líquid, una part de les seves molècules es troben en estat gasos; en arribar a l'equilibri, la quantitat de matèria gasosa defineix la pressió del vapor saturat, que no depèn del volum sinó del líquid i la temperatura.

L'evaporació es dona quan la quantitat de gas es inferior a la de vapor saturat, de manera que part de les molècules passen de líquid a gas, i quan la pressió de vapor es igual a l'atmosfèrica es produeix la ebullició. El fi d'aquesta operació es concentrar una solució mitjançant l'evaporació del solvent, per el que el vapor que s'obté es solvent pur. Depèn principalment de dos factors de la pressió de vapor de saturació i el subministrament continu d'energia a l'aigua.

Aquesta operació es duu a terme en un aparell anomenat evaporador, que son intercanviadors de calor que conté molts tubs per on circula vapor sobreescalfat o un líquid calent que intercanvia calor i genera vapor.

Per fer-los mes eficients poden tenir un intercanviador on s'escalfa el corrent que entra amb el que surt, ja que aquest surt a una temperatura major. També pot portar un compressor per augmentar la pressió del vapor que entra a la cambra Si es tracta de diversos evaporadors es pot aprofitar el vapor que surt del evaporador per a escalfar el líquid en el següent evaporador.



Figura 5: Evaporador. Extret de: http://img.directindustry.es/images_di/photo-m2/25260-3714831.jpg

Dessecació

En la dessecació s'elimina un líquid que humiteja un sòlid mitjançant l'evaporació del líquid amb un corrent de gas.

La velocitat a la qual es produeix la dessecació està determinada per els dos processos de transferència de calor i energia que es produeixen. La transferència d'energia als voltants del sòlid es pot produir per convecció, conducció o radiació o en combinació d'aquestes formes. L'aire utilitzat ha d'estar calent i sec. La diferència de concentració d'humitat del sòlid i l'aire calent donarà el gradient d'assecament.

S'ha de tenir en compte que si es treballa a unes condicions constants, al principi la velocitat d'assecament pot ser gran, però aquesta es reduirà quan la quantitat de líquid sigui petita.



Figura 6: Dessecador. Extret de: http://img.directindustry.es/images_di/photo-m2/21373-2618429.jpg

Centrifugació

Es separen elements d'una mescla que tenen diferent densitat per l'efecte de l'acceleració centrífuga. Es pot fer amb líquids o líquids i sòlids. És més costós que la filtració, però més eficient quan es treballa amb partícules petites.

Té especial interès en indústries químiques, farmacèutiques, pels tractaments d'efluents, les purificacions d'olis combustibles i lubricants així com les suspensions en general.

Existeixen diversos tipus:

- **Diferencial:** Es basa en la separació de partícules degut a les seves dimensions, massa i densitat. Aquestes partícules no poden tenir densitats semblants i no separa partícules a nivell molecular.
- **De velocitat de sedimentació:** Es separen per diferència de velocitat que produeix segons la massa de cadascuna. S'ha de tenir en compte el temps de centrifugat, ja que sinó totes les partícules poden acabar a la part de sot de l'assaig.
- **Tubular:** Al girar la cistella, les partícules que ascendeixen xoquen amb les parets. Per separar-se dels líquids, els sòlids han de moure's a una velocitat suficient per arribar a la paret de la cistella durant el temps de residència del líquid en la màquina.
- **De discs:** Es molt comú en la centrifugació de bioprocessats. Els sòlids van xocant amb la part inferior dels discs i cauen al fons de la cistella. Al mateix temps el líquid més lleuger flueix cap a l'interior per la part superior dels discs i es descarrega en la part superior de la cistella.
- **Filtració centrífuga:** La solució d'aliment es enviada cap a la paret interior del cilindre a través d'una rotació intensa.
- **Ultracentrifugació:** S'aplica una força centrífuga que equival a més de 1000 vegades la força de la gravetat, de manera que es separen les partícules de la mescla encara que les seves densitats siguin molt semblants.



Figura 7: Centrifugadora industrial. Extret de: <http://odisior.com.ar/odisio/wp-content/uploads/centrifuga-pendular.png>

Decantació

És un mètode mecànic de separació de mesclures heterogènies; aquestes poden estar formades per un líquid i un sòlid o dos líquids. Es produeix mitjançant repòs i es separa la fase sobrenedant. És molt important en el tractament d'aigües residuals.

Filtració

És un mètode físic-mecànic per a la separació de mesclures de substàncies compostes de diferents fases. Un medi filtrant porós és travessat per un líquid o un gas i les partícules de sòlid o les gotícules de líquid queden retingudes a la superfície o a l'interior utilitzant filtres.

Per seleccionar el filtre més òptim s'han de tenir en compte els següents paràmetres: Propietats del fluid (viscositat, densitat i propietats corrosives), naturalesa del sòlid (dimensions i forma de les partícules), la concentració dels sòlids a filtrar, la temperatura del medi a filtrar, el cabal a tractar, la necessitat de rentat del sòlid filtrat, el mètode de filtració i precisió requerida i tenir en compte si el producte que interessa separar és el sòlid, el fluid o ambdós.

Existeixen diversos tipus de filtres:

- **De paper:** Reté les impureses en la superfície i en la matriu del filtre. Té una elevada capacitat de retenir partícules i permet processar grans quantitats de mostra. Les impureses s'acumulen al filtre a mida que va passant la filtració.
- **De torta:** Separa grans quantitats de sòlid en forma de torta de cristall o de llot. Algunes partícules sòlides entren en els porus del medi filtrant i queden immobilitzades; després la torta de sòlids retenguts es qui realitza la filtració.
- **Filtre premsa:** Es col·loca una malla o una tela sobre plaques verticals de manera que les voreres suportin la tela i alhora deixin sota ella una àrea lliure el mes gran possible per a que passi el filtrat.

Les plaques i els arcs contenen obertura en un angle, les quals formen un canal al tancar el filtre, on s'introdueix la massa d'alimentació. És barat.

- **Espessidors de pressió:** Separa part del líquid contingut en una suspensió diluïda per a obtenir-ne una altre de concentrada. Té canals que els seus costats estan recoberts d'un medi filtrant. Mentre la suspensió passa per el canal a pressió, una part del fluid segueix fluint pel canal cap al distribuïdor múltiple de descàrrega de líquid clar. La suspensió espessida es manté en moviment ràpid per a no obstruir el canal.
- **Rotatoris:** El flux passa a través d'una tela cilíndrica rotatòria, de la que es pot retirar la torta de forma continua. La força més aplicada és la del buit. En aquests sistemes, la tela es suporta sobre la perifèria d'un tambor sobre els que s'està formant la torta.
- **De caixa:** Consta d'una carcassa en la qual hi ha unes fulles que tenen la part inferior de totes elles comunicades amb una mateixa canonada encarregada de recollir el líquid filtrant.

També hi ha diversos tipus de filtració:

- **De nutxa:** Representen els filtres de buit de funcionament discontinu. Aquests aparells s'utilitzen a escala petita. Pot servir per treballar per gravetat o adaptar-se al treball a pressió si es tanca per la part superior.
- **Per gravetat:** Consisteix en un dipòsit de doble fons sobre el primer dels quals (esta perforat) es situa la matèria filtrant. El líquid a filtrar entra per la part superior i cau a un plat que el redistribueix per tota la superfície del material filtrant i travessa per propi pes i surt per la part inferior.
- **Amb membrana:** Partícules amb porositat major que la nominal queden sobre el filtre, mentre que les mes petites el passen. És més lenta.
- **Centrífuga:** Es separa el sòlid del líquid a través de la força centrífuga obtinguda d'una cistella rotatòria amb un medi filtrant a la seva paret que reté els sòlids de la filtració per la pressió que s'exerceix.

Sublimació

Consisteix en passar un sòlid a un gas directament.

Emulsió

És un líquid dispersat en un altre, es a dir, barrejats. Aquesta barreja es va destruint i queden els dos líquids separats.

Dissolució

És una mescla homogènia a nivell molecular o iònic de dues o més substàncies pures que no reaccionen entre si. Els components es poden trobar en diferents concentracions.

Suspensió

És una mescla heterogènia formada per un líquid en pols o per petites partícules no solubles que es dispersen en un líquid.

Amassat

Mescla entre un sòlid i un líquid que no forma una dissolució, sinó que forma una pasta.

Mesclat

Mescla mecànica entre sòlids que te un aspecte homogeni.

Desempolsat

Consisteix en treure els sòlids que contenen els corrents gasosos.

Tamisat

Mètode físic creat per a separar dos sòlids de dimensions diferents. Una mescla de sòlids passa per un colador, on les partícules de menor dimensió passen a l'altre costat mentre que les més grans queden retingudes.

Trituració

Es un procés en el qual es redueix la mida del gra, aquest queda uniforme i amb una grandària concreta.

Transport

Els sòlids es transporten en grues, muntacàrregues, transportadors de rodet, transportador de cargol, elevadors, transportadors de cinta...

Els líquids són transportats per un conjunt de bombes i compressors, canonades i accessoris de tancament.

Emmagatzematge

- Sòlids: Es poden emmagatzemar a l'exterior si la substància és estable als agents atmosfèrics, en cas contrari hauran d'estar en una nau
- Líquids: Si son volàtils han d'estar en un espai fred i tancat, si solidifiquen hauran d'estar en una sala calenta amb doble camisa d'aïllament i/o serpentins amb circulació de vapor, si és un líquid combustible haurà d'estar enterrat o amb una atmosfera de nitrogen.
- Gasos: Queden emmagatzemats en gasòmetres o en ampolles d'acer.

Cristal·lització

Es forma un sòlid a partir d'una fase homogènia. La força impulsora en ambdues etapes és la sobresaturació i la possible diferència de temperatura entre el cristall i el líquid originada pel canvi de fase. S'utilitza sobretot per purificar sòlids.

4 Normativa REACH

És un reglament de la Unió Europea adoptat amb el fi de millorar la protecció de la salut humana i el medi ambient per prevenir els riscos que poden presentar els productes químics, a la seva vegada que potencia la competitivitat de la indústria química a la UE. El reglament fomenta igualment mètodes alternatius per a la valoració del perill de les substàncies amb objectiu de reduir el nombre d'assajos fets amb animals. Va entrar en vigor el 1 de juny de 2007.

L'àmbit d'aquesta normativa s'estén a totes les substàncies químiques, incloent aquelles que utilitzem a casa. Les empreses han de identificar i gestionar els riscos vinculats a les substàncies que es produeixen i es comercialitzen a la UE. Les empreses han de demostrar a l' ECHA (agència europea de productes químics) com es pot utilitzar la substància amb seguretat i han d'informar sobre les mesures de gestió del risc als usuaris. Si no és possible gestionar el risc, les autoritats poden restringir l'ús d'aquestes substàncies i a la llarga les substàncies més perilloses s'hauran de substituir per altres que ho siguin menys.

El REACH estableix procediments per a la recopilació i valoració d'informació sobre les propietats i perills de les substàncies. Les empreses estan obligades a registrar les seves substàncies i per això han de treballar conjuntament amb altres empreses que vulguin registrar aquesta substància.

La ECHA rep i avalua els registres particulars pel que fa al seu compliment i els estats membres de la UE avaluen les substàncies seleccionades per tal de clarificar les preocupacions suscitades en principi en el que és refereix a la salut humana o el medi ambient. Les autoritats i els comitès científics de la ECHA avaluen si és possible administrar els riscos de les substàncies.

El REACH repercuteix en un ampli ventall d'empreses repartides per nombrosos sectors, incloent sectors que no semblarien lligats a les substàncies químiques.

En virtut del REACH, pot correspondre un dels següents papers:

- **Fabricant:** Si fabrica productes químics, be per a ús personal o per subministrar a d'altres; li correspondran algunes responsabilitats importants en virtut de REACH.
- **Importador:** Si adquireix qualsevol producte procedent de l'exterior de la UE (Unió europea) o del EEE (espai econòmic europeu), probablement li correspondrà alguna responsabilitat en virtut de REACH. Pot tractar-se de productes químics individuals, de mesclades per a la seva posterior venda o de productes acabats.

- **Usuaris intermedis:** La majoria de les empreses utilitzen productes químics, en ocasions sense adonar-se'n, pel que ha de comprovar les seves obligacions en cas de la seva activitat industrial o professional hagi de manipular qualsevol tipus de producte químic. Podria tenir alguna responsabilitat en virtut de REACH.

5 Tractament de residus

Es un conjunt d'operacions que tenen per objectiu modificar les característiques físiques, químiques i/o biològiques d'un residu per reduir o neutralitzar les substàncies perilloses que conté, recuperar substàncies o materials valoritzables, facilitar-ne l'ús com a font d'energia o adequar el rebuig per al seu posterior tractament final.

5.1 Tractament biològic

Són operacions de tractament per biodegradació de matèria orgànica tant recollida de manera separada com de les presents en les fraccions resta, combinant-se en aquest últim cas, amb tractaments mecànics complementaris.

5.1.1 Compostatge

És un procés biològic aerobi que sota condicions de temperatura, condicions de ventilació i humitat controlades es pot transformar els residus orgànics degradables en un material estable i higienitzat anomenat compost, que es pot utilitzar com a esmena orgànica. Aquest procés imita la transformació de la matèria orgànica a la natura i permet homogeneïtzar els seus materials, reduir la seva massa i volum i higienitzar-los. Aquest tractament afavoreix que la matèria orgànica retorni al sòl i per tan la seva reinserció als cicles naturals. El procés es basa en l'activitat de microorganismes com fongs i bacteries i la seva durada pot oscil·lar en funció de diferents factors.

Aquest procés té dues etapes: descomposició i maduració (Figura 8). En la descomposició desapareixen les molècules més fàcilment degradables alliberant energia, aigua, anhídrid carbònic i amoníac; biopolimers com la cel·lulosa i la lignina queden parcialment alterats i passen a ser les estructures bàsiques de les macromolècules que contindran part del nitrogen contingut en les substàncies inicials donant lloc a matèria orgànica semblant a les substàncies húmiques del sòl. La duració d'aquesta primera fase acostuma ser entre 4 i 6 setmanes.

A l'etapa de maduració és on el residu s'estabilitza i madura. Requereix entre 6 i 10 setmanes i finalment s'obté el producte, el compost.

En cas de que es tractin grans quantitats de residus, seran necessaris pretractaments i postractaments.



Figura 8: Esquema del compostatge. Extret de: <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Tratamientos-biologicos-compostaje.aspx>

5.1.2 Biometanització

És un procés que en absència d'oxigen i al llarg de diverses etapes en las que intervé una població heterogènia de microorganismes permet transformar la fracció més degradable de la matèria orgànica en biogàs. Aquest biogàs està format principalment per diòxid de carboni i metà i conté una gran potència calorífica.

Aquest procés es duu a terme en múltiples etapes, on les fases principals son primer una hidrolítica fermentativa i després una metanogènica. El substrat a digerir influeix en gran manera en el rendiment i la composició del biogàs obtingut.. Per a una producció màxima és preferible utilitzar substrats rics en grasses, proteïnes i hidrats de carboni ja que la seva degradació comporta la formació de grans quantitats d'àcids grassos volàtils.

Les tecnologies de biometanització es classifiquen en dos grans grups atenent al contingut de sòlids en el procés:

- Digestió anaeròbia via humida: es prepara una suspensió afegint aigua prèviament a la digestió.
- Digestió anaeròbia via seca: el moviment del residu dins el digestor és produeix per acció mecànica o mitjançant la pròpia recirculació del biogàs.

El procés té normalment 7 etapes:

(1) Selecció mes o menys complexa segons l'origen dels residus i el tipus de recollida establert que coincideix amb la realitzada en les instal·lacions de compostatge.

(2) Condicionament del material per a la seva digestió.

(3) Digestió anaeròbia.

(4) Deshidratació, separació de fases líquid/sòlid.

(5) Tractament de la fracció líquida del digestat i d'altres aigües residuals.

(6) Estabilització aeròbia de la fracció sòlida del digestat.

(7) Recollida i aprofitament del biogàs produït, que pot ser utilitzat per a la cogeneració de calor i electricitat, a mes de poder ser purificat i injectat a la xarxa de distribució de gas.

5.2 Tractaments mecànics

Es fa en una instal·lació de classificació on es selecciona el contingut del material entrant mitjançant una combinació de processos de separació mecànics o automatitzats i processos manuals amb el fi de recuperar les fraccions valoritzables i preparar-les per a la seva posterior comercialització. Els materials no separats es preparen per ser processats mitjançant un tractament tèrmic o bé dipositat en un abocador. Aquest tipus de tractament s'aplica especialment per a la classificació dels residus d'envasos lleugers recollits per separat. Es poden classificar en automàtiques, semiautomàtiques i manuals. A Espanya són més comuns les semiautomàtiques.

Les àrees bàsiques d'una instal·lació semiautomàtica de selecció de residus d'envasos lleugers son:

- Zona de recepció de residus
- Àrea d'alimentació de residus i sistema d'apertura de bosses
- Preclassificació manual
- Preclassificació automàtica
- Classificació automàtica de materials reciclables
- Classificació manual de materials reciclables
- Preparació, emmagatzematge i expedició de materials.

En aquest procés primer s'extreuen els elements més voluminosos que puguin dificultar el procés un cop les bosses han sigut obertes. Aquest procés és manual.

La preselecció mecànica normalment consisteix en una criba rotatòria que separa els residus per grandària.

5.3 Tractaments mecànico-biològics

Són la combinació de processos físics per al tractament de residus o fraccions de residus amb contingut significatiu de matèria orgànica procedent de la fracció resta o la fracció inorgànica/seca.

Els seus objectius són els següents:

- Extreure els residus d'entrada, els materials impropis voluminosos o que poden produir problemes en els processos posteriors de tractament.
- Separació i recuperació de materials valoritzables
- Preparar i condicionar els residus per al tractament biològic posterior i finalment estabilitzar la matèria orgànica.
- Condicionar els fluxos de sortida dels processos per al seu destí final.
- Reduir el rebuig sortit de la planta i la seva biodegradabilitat.

Les principals fases són :

- (1) Zona de recepció de residus.
- (2) Separació de voluminosos
- (3) Apertura de bosses
- (4) Separació i condicionament de la matèria orgànica.
- (5) Procés de tractament biològic.
- (6) Classificació de materials reciclables
- (7) Preparació, emmagatzematge i expedició de materials.

6 Economia verda

És la economia que dona lloc al millorament del benestar humà i igualtat social, mentre que redueix significativament els riscos mediambientals i l'escassetat ecològica.

El concepte reconeix la inseparabilitat de 3 vessants de la sostenibilitat, que són la social, econòmica i l'ambiental, amb l'objectiu de promoure les situacions en la que les tres parts puguin treure'n benefici i quan les solucions intermèdies són inevitables, donant suport a les decisions més sensates amb la informació i dades adequades. És una eina important per al desenvolupament sostenible i la eradicació de la pobresa.

L'economia verda respon a les crisis mundials econòmiques, socials i financeres mitjançant la redistribució del capital natural, social i financer als fins de generar beneficis per al desenvolupament econòmic, l'equitat social i la protecció del medi ambient. Reflexa un canvi de paradigma cap a un enfoc holístic on es valori la natura, el medi ambient, el benestar humà i el desenvolupament econòmic. Aplica tres mesures generals:

- Mesura el grau de transformació econòmica en relació amb la inversió i el creixement dels sectors verds.
- Representa l'impacte del desenvolupament en funció de l'extracció i l'esgotament de recursos.
- Mesura el benestar de la societat segons l'accés de la població als recursos bàsics, l'educació, la salut i la seguretat social.

Existeixen diversos enfocaments que poden utilitzar els països per a dur a terme la transició cap a una economia verda. Les eines més normals són incentius fiscals, subvencions verdes, impostos sobre les emissions de carboni, la regulació dels sectors que consumeixen molts recursos, la inversió pública en investigació i desenvolupament per a la innovació verda.

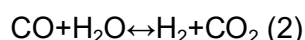
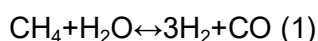
7 Processos

7.1 Gas de síntesis

El gas de síntesis és un gas que conté principalment CO i H₂. Principalment s'utilitza per a sintetitzar metanol, amoníac i hidrogen.

7.1.1 Reformat amb vapor del gas natural

És el procés a escala industrial més utilitzat en aquests moments. S'hi produeixen les dues (1) i (2) reaccions en un o més reactors:



El gas que és produeix és una mescla d'hidrogen gas, monòxid de carboni i diòxid de carboni, a més de vapor d'aigua, metà que no ha reaccionat i gasos inerts de l'alimentació. Tot això seria el gas de síntesis.

Com a matèria primera s'utilitza aigua i gas natural, amb tractament previ, encara que també s'utilitzen gasos de refinaria com el metà, età, propà; aquestes substàncies orgàniques utilitzades es troben en jaciments geològics mentre que l'aigua que s'utilitza es de riu tractada, generalment.

La suma de les dues reaccions és fortament endotèrmica, per el que es realitzen en fase gas a més de 800°C amb una aportació de calor de l'exterior i procurant la màxima conversió del metà. La primera reacció es endotèrmica amb una entalpia de 208.000kJ/mol mentre que la segona es exotèrmica amb una entalpia de -41.200 kJ/mol.

Si be la pressió desplaça cap a l'esquerra la primera reacció ja que augmenta el volum, la producció d'hidrogen sempre es fa a una pressió d'entre 28-36 bars per evitar la necessitat de comprimir l'hidrogen a les unitats consumidores.

El gas natural reacciona amb el vapor d'aigua en presència d'un catalitzador de níquel col·locat en el reformador primari que es troba a 930°C i a una pressió total de 20-30 bars. Com que el gas natural pot contenir impureses de sofre, primer fa falta un pretractament per a evitar el

deteriorament catalític. El gas de sortida és ric en hidrogen però també conte monòxid de carboni, que es transforma en mes hidrogen en un altre reactor mitjançant mes vapor d'aigua a uns 425°C en presència de catalitzadors de ferro i crom. (Matlack, 2001)

Un cop la mescla surt del segon reactor es refreda i es separa el diòxid de carboni del gas de síntesis i de la resta de subproductes en una unitat de descarbonatació.

També s'ha de fer un pretractament per a convertir hidrocarburs de cadena mes llarga en una barreja de monòxid de carboni i d'hidrogen, de manera que es generen menys residus i s'allarga la vida del catalitzador. En comptes de vapor d'aigua es pot utilitzar diòxid de carboni o oxigen però obtenint menys hidrogen ja que l'aigua aporta dos àtoms de hidrogen mentre que en comptes de metà es pot utilitzar metanol. Aquests canvis es fan específicament quan es vol que la mescla CO/H_2 s'utilitzi per fabricar hidrocarburs o metanol en comptes de produir hidrogen exclusivament.

El rendiment és del 80%.

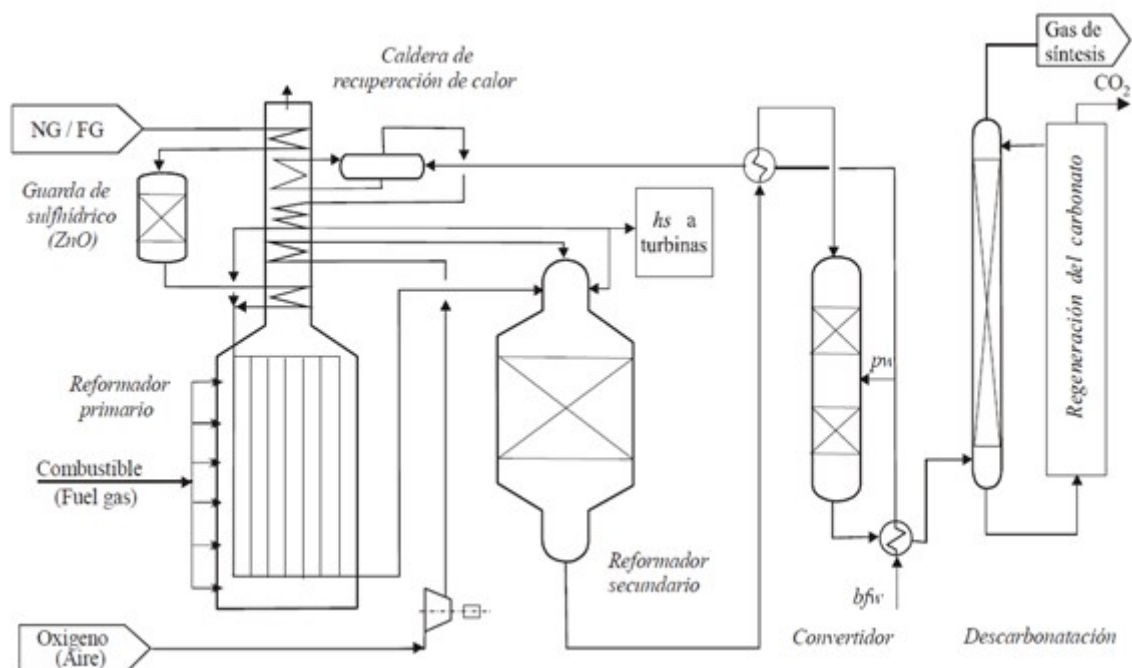
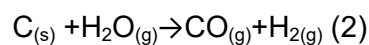
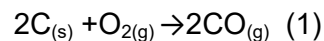


Figura 9: Esquema simplificat del procés de gas de síntesis amb reformador secundari. Extret de: http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/tqindustrial/docs/cap2_hidrogeno.pdf

7.1.2 Gasificació del carboni i fraccions pesades del petroli

Es fa mitjançant una oxidació parcial de carbó amb l'oxigen d'origen criogènic, es un procés molt difícil i contaminant, per el que només s'utilitza en països rics en carbó i poques regulacions ambientals. Normalment s'utilitzava aire com a gasificant, però el gas que s'obtenia tenia una baixa potència calorífica i això ha fet que s'utilitzin altres agents com l'oxigen, el vapor d'aigua i hidrogen. Les reaccions principals són les següents:



El carbó, el qual sol contenir altres substàncies, que en cremar-se el carbó genera impureses utilitzant aire com a font d'oxigen; part del sofre que conté el carbó es transforma en H_2S i una part molt petita en COS (sulfur de carbonil). En petites quantitats també es pot formar amoníac i àcid cianhídric. És un procés dividit en dues etapes:

- Piròlisi: Etapa en la que s'alliberen els compostos volàtils de tipus orgànics per sota de $600^{\circ}C$, el carbó es transforma en un subcòc de carboni fix anomenat *char*, i conforme va augmentant la temperatura els debils enllaços químics es van trencant i es desprenen brees, olis, fenols i gasos hidrocarburs.
- En la segona etapa el *char* que queda després de la desvolatilització, es gasifica mitjançant oxigen, vapor d'aigua, diòxid de carboni o hidrogen.

El carbó es troba en estat sòlid, l'oxigen en gas i l'aigua en forma de vapor.

El rendiment és del 60%.

El gasificador entra per dalt el carbó (figura 10). Aquest cau a la zona de gasificació i reacciona amb els gasos que són introduïts per sota de la zona de graella. El gas produït surt per la part de dalt de la zona de gasificació i la cendra surt per sota del gasificador.

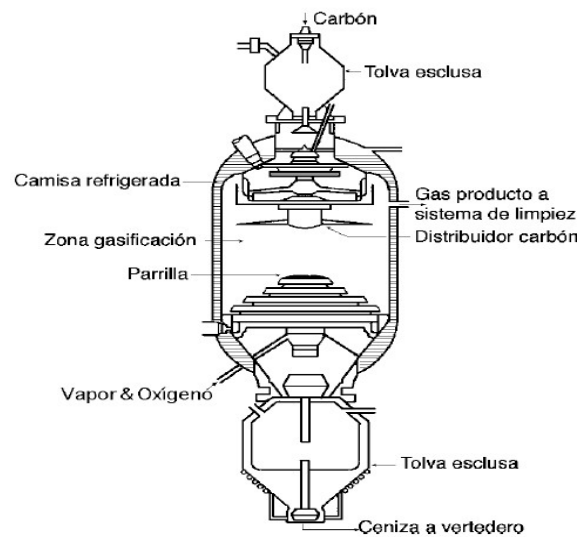
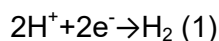


Figura 10: Gasificador. Extret de: <http://files.pfernandezdiez.es/CentralesTermicas/PDFs/17CT.pdf>

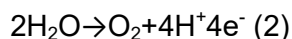
7.1.3 Electròlisis de l'aigua

Si la quantitat d'hidrogen que es vol no es molt gran, es pot utilitzar aquest mètode. La reacció electrolítica es produeix en un medi alcalí degut a que en aquest medi s'incrementa la conductivitat elèctrica. L'hidrogen produït al càtode (reacció 1) s'ha de purificar ja que conté impureses d'oxigen (reacció 2) i d'humitat. El corrent d'hidrogen s'asseca mitjançant un procés d'adsorció i les impureses d'oxigen s'eliminen en un convertidor *DeOxo*. La major part dels electrolitzadors son de tipus tanc amb els càtodes disposats en paral·lel (Figura 11) (Fierro G.). La calor alliberada en el procés s'elimina recirculant aigua al voltant de les cel·les electrolítiques (Figura 11). Obtindre l'hidrogen per aquest mètode fa que es consumeixi molta més electricitat que amb el reformat del gas natural, per el que com a mínim costa el doble produir-lo. També es forma oxigen en aquest procés. Es produeixen les següents reaccions:

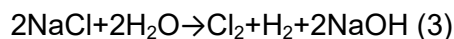
Al càtode:



A l'ànode:



Normalment l'hidrogen s'obté a partir del clorur de sodi:



El rendiment es del 70%.

Com que els electrolitzadors convencionals fan hidrogen a un preu elevat, s'han desenvolupat altres processos electrolítics com electròlisis en fase vapor, on es redueix el cost un 50% respecte l'electròlisi convencional.

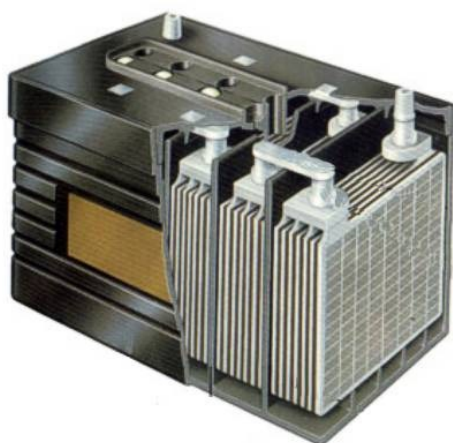


Figura 11 Cel·la electrolítica. Extret de: <https://rinconciencia.files.wordpress.com/2011/10/bateria.jpg>

7.1.4 Comparació

Des del punt de vista mediambiental es pot considerar que el millor mètode és el reformat del metà (gas natural) amb vapor ja que els subproductes que s'alliberen en aquest procés només són nocives les substàncies no reaccionades com el metà i aquestes poden reintroduir-se en el procés. La electròlisi no estaria del tot malament però s'hauria de buscar una solució per el clor, dons es un component tòxic i el NaOH, pel que caldria fer algun tractament per eliminar-los o utilitzar-los com a matèria primera o productes. La gasificació seria el pitjor mètode ja que allibera substàncies molt contaminants (taula 1) com per el exemple el H_2S produït per la presència de sofre en el carbó, metà que produeix un major impacte com a molècula que la de diòxid de carboni i gran quantitat d'hidrocarburs, per això no s'utilitza en països desenvolupats a l'actualitat.

Cal dir que totes les matèries primeres utilitzades en aquests processos son fàcils d'aconseguir i relativament barates pel que fa a l'aigua i el gas, el carbó en el que fa al preu es barat també, però la seva extracció genera gran quantitat de contaminació. Des de el punt de vista econòmic el reformat del gas natural és el millor, ja que el cost energètic es inferior encara que treballi a altes temperatures i el rendiment de la reacció es superior als altres mètodes. La electròlisi de l'aigua també seria interessant des del punt de vista de vendre l'hidrogen, però això requereix que també es comercialitzi o utilitzi en altres processos grans quantitats d'hidròxid de sodi i el clor.

Taula 1: Comparació mètodes de producció de gas de síntesis

Mètode	Catalitzador	Temperatura	Subproductes	Rendiment
Reformat amb vapor del gas natural	Catalitzador de níquel Catalitzador de ferro	900°C	Vapor d'aigua Gasos inerts de l'alimentació	80%
Gasificació del carbó	-	600°C	H_2S Metà Vapor d'aigua NH_3 HCN Hidrocarburs	60%
Electròlisi	-	-	Clor Hidròxid de sodi	70%

7.2 Fabricació de l'àcid sulfúric

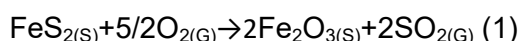
De fórmula H_2SO_4 , és el compost que més es fabrica al món. S'utilitza principalment per a obtenir fertilitzants, però també s'utilitza per a sintetitzar àcids i sulfats, i a la indústria petroquímica: com a dissolvent, pel tractament de metalls, en el procés de sulfonació orgànica, en processos de la indústria de la fusta i del paper entre altres

7.2.1 Mètode de les càmeres de plom

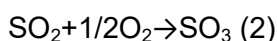
Aquest mètode és menys utilitzat que el de contacte, ja que la concentració de l'àcid produïda oscil·la entre el 62 i el 78%.

El sistema tindria 4 etapes principals:

- 1- Obtenció del diòxid de sofre: Normalment s'obté de la pirita (FeS_2), tot i que es podria obtenir d'altres minerals com el sulfur de níquel o el sulfur de coure. Aquest procés es porta a terme en un forn de torrefacció de la pirita. La torrefacció de la pirita produeix un gas que conté el SO_2 requerit en una proporció del 10%, la resta són altres gasos com òxids de ferro i gasos inerts, apart de traces d'òxids d'altres substàncies degut a impureses del mineral. La cendra produïda que conté gran part del Fe_2O_3 es pot reutilitzar per obtenir clorur de ferro:

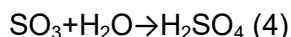
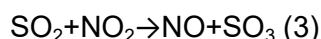


2-Oxidació del SO_2 produït a triòxid de sofre: El gas procedent de la torrefacció de la pirita passa a una unitat anomenada torre de Glover després de que la mescla hagi sigut rentada amb aigua. Aquesta torre té uns 16 metres d'alçada i està omplerta amb anells de porcellana. Per la part superior entra un corrent d'àcid sulfúric i òxids de nitrogen, que actuen com a catalitzadors. La mescla s'anomena mescla sulfonitrosa. Aquesta reacció es fa a 450°C . En aquesta torre es produeix una reacció que té una entalpia de -95.5 kJ/mol :



El diòxid de sofre que s'oxida és el que està present en la mescla de gasos que prové del forn de torrefacció de la pirita.

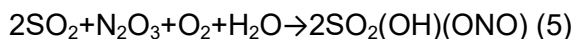
També part del triòxid de sofre (SO_3) que es produeix passa a àcid sulfúric (aproximadament un 10 %), després a les càmeres de plom ho farà en major quantitat i s'alliberen 37.4 kcal/mol :



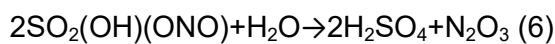
En aquest procés, els òxids de nitrogen no es consumeixen ja que actuen com a catalitzadors i queden en disposició de continuar sent utilitzats. Els gasos que surten s'anomenen gasos de la torre de Glover i es dirigeixen a la càmera de plom.

3- Combinació del triòxid de sofre amb aigua per formar àcid sulfúric de càmera: Les càmeres de plom tenen una amplada de 12 metres, 18 d'alt i entre 30 i 60 metres de llargada. Normalment són entre 3 i 6 càmeres en sèrie. Les càmeres tenen una triple funció: subministren l'espai necessari per a que es mesclin els gasos convenientment, s'elimina la calor produïda en les reaccions i proveeix una superfície de condensació per l'àcid que es va formant. També es produeixen les reaccions 3 i 4.

La mescla arriba a aquestes cambres de plom s'hi produeixen les reaccions (3), (4), (5) i (6):



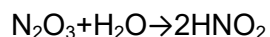
Aquest compost, en forma de boira, regenera el catalitzador: el triòxid de dinitrogen (N_2O_3):



L'àcid sulfúric que condensa en les parets de les càmeres s'acumula al fons de la mateixa i s'extreu. Aquest és el nostre producte final. No obstant, al interior de la càmera queden gasos residuals que passen a una nova unitat: la torre de Gay-Lussac.

4- Regeneració de la mescla nitrosa a la torre de Gay-Lussac: Els gasos es mesclen amb l'àcid sulfúric de la torre de Glover. Un cop s'han mesclat els gasos es regenera la mescla nitrosa, necessària per a la catàlisi de la reacció de producció de sulfúric, de manera que aquesta mescla es recircula.

El N_2O_3 formarà àcid nítrós quan estigui en contacte amb aigua:



Aquest mètode es fa servir poc i actualment està desfasat respecte al mètodes de contacte.

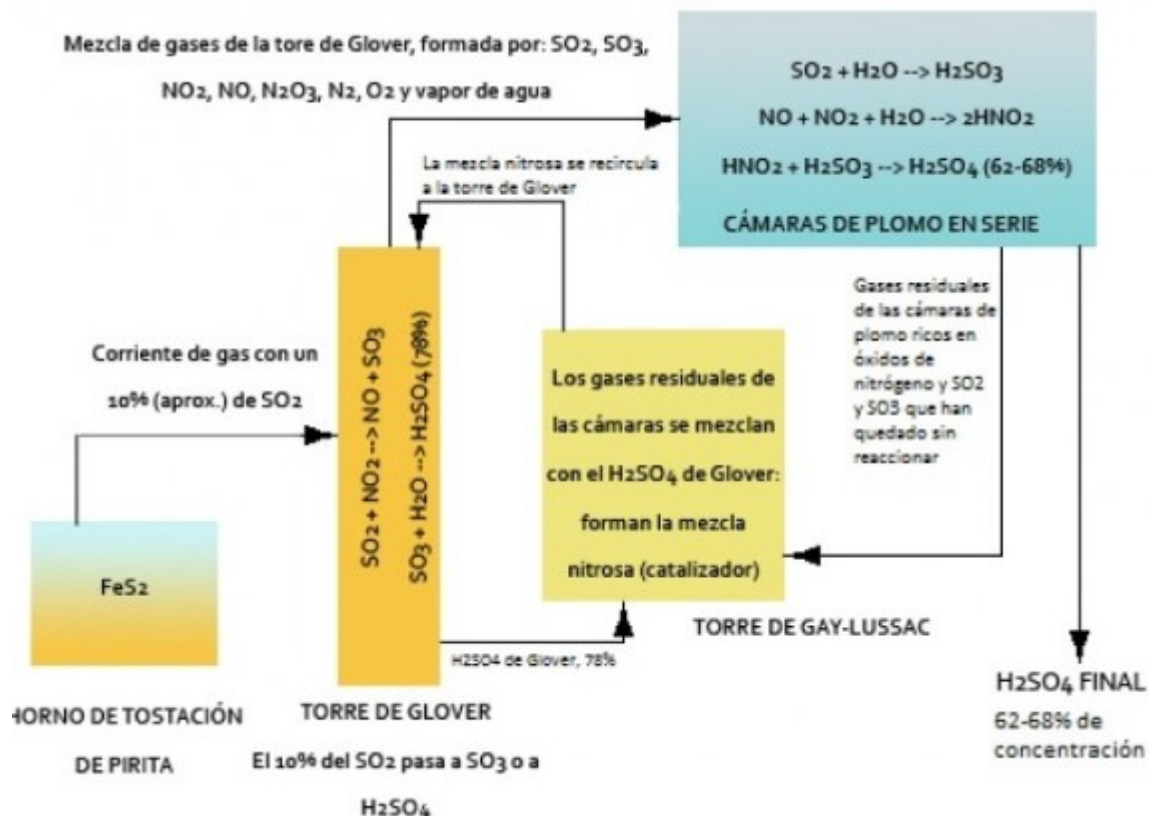
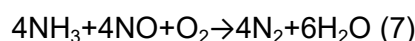


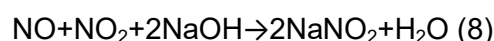
Figura 12: Esquema mètode de les càmeres de plom per obtenir acid sulfúric. Extret de:
<http://www.quimitube.com/produccion-acido-sulfurico-metodo-camaras-de-plomo>

Com que en aquest mètode es produeix NO a la torre de Glover, aquest es podria fer reaccionar amb amoníac i oxigen per alliberar nitrogen i aigua en comptes de NO (Baird C.) seguint la següent reacció:



Tot i això, en aquesta reacció es necessita un control molt estricte per regular l'addició de l'amoníac i prevenir que s'oxidi a NO_x . Aquesta reacció es produeix a entre 250-500°C. amb una efectivitat superior al 80%.

També pot utilitzar-se l'arrossegament humit dels gasos d'escapament utilitzant una dissolució aquosa de hidròxid de sodi que pot evitar la emissió de NO_x a l'atmosfera. La reacció seria la següent:

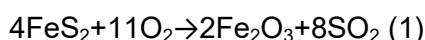


Teòricament tot el que te a veure amb el NO no s'hauria d'aplicar ja que aquest es regenera i es torna a utilitzar com a catalitzador, pel que fa un cicle tancat

7.2.2 Mètode de contacte

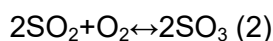
Aquest mètode va ser patentat al 1831 per Peregrine Phillips i permet obtenir un àcid més pur i de major concentració (98%). Utilitza un catalitzador sòlid de V_2O_5 . La font de sofre que s'utilitza normalment és la pirita, però des de el punt de vista mediambiental seria millor fer-ho a partir del sofre pur, ja que no s'obtidrien impureses. El mètode consta de les següents etapes:

- 1- Producció de diòxid de sofre: Normalment s'obté a partir d'un mineral anomenat pirita (disulfur de ferro), que per torrefacció amb excés d'aire produeix diòxid de sofre i òxid de ferro(III).



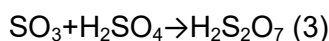
Treballar amb excés d'aire farà que el SO_2 produït estigui mesclat amb l'oxigen del corrent de sortida cap a la següent etapa, sent necessari per a obtenir SO_3 . Un cop s'obté el diòxid de sofre el corrent s'ha de purificar abans d'entrar al reactor, pel que es fa passar per processos destinats a separar la pols, de tipus mecànic o electrostàtic, i de rentats amb aigua i àcid sulfúric concentrat.

- 2- Producció de trioxid de sofre a partir de SO_2 : Es produeix una reacció exotèrmica i reversible, de manera que el reactiu mai arribarà a desaparèixer del tot. La reacció es la següent:



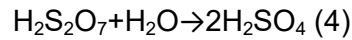
Aquesta reacció es porta a terme amb un catalitzador sòlid, que pot ser de platí o de V_2O_5 , normalment s'utilitza aquest últim ja que és menys susceptible a enverinar-se i es desgasta menys que el platí, ja que en aquest processos pot haver-hi arsènic que enverina el platí. L'actuació del catalitzador és optima a entre 400 i 450°C, per aquest motiu es treballa en aquestes temperatures encara que a una temperatura menor s'afavoriria la reacció termodinàmicament però afectaria de manera negativa a la cinètica de la reacció. La pressió varia entre una i dues atmosferes, doncs si be un augment de pressió afavoriria el principi de Le Chatelier, suposaria un sobrecost no assumible per al procés. En cas de que no hi hagués catalitzador, la reacció es produiria d'una manera inapreciable.

- 3- Conversió del SO_3 en àcid sulfúric: No es pot fer amb aigua directament ja que es produiria una reacció fora de control, pel que primer es dissol el diòxid de sofre en àcid sulfúric concentrat:



A aquest àcid se li denomina àcid sulfúric fumant per la seva tendència a emetre vapors. L'àcid fumant si que pot reaccionar amb l'aigua de manera segura en una reacció favorable

termodinàmicament, descomposant-se per a obtenir àcid sulfúric de puresa de entre 97 i 99%.



La mescla de SO_2 i d'oxigen que entra al reactor estaran en proporció 1:1, de manera que l'oxigen queda en excés ja que només es consumeix un mol d'oxigen per cada dos de SO_2 . Aquest oxigen afavorirà la producció de SO_3 segons el principi de Le Chatelier, ja que es un reactiu i una forma barata d'afavorir la reacció. No s'utilitza en major proporció perquè això disminuiria la quantitat de SO_2 als corrents d'entrada i sortida, de manera que seria contraproductiu disminuir el SO_2 que produïm ja que afectaria directament a la de SO_3 , tot i que augmenta la conversió.

Hi ha una variació d'aquest mètode que és el doble contacte, el qual té una torre d'absorció més que el mètode de contacte (Figura 13) i això augmenta la conversió del diòxid de sofre a triòxid de sofre, que finalment és transformada en àcid sulfúric.

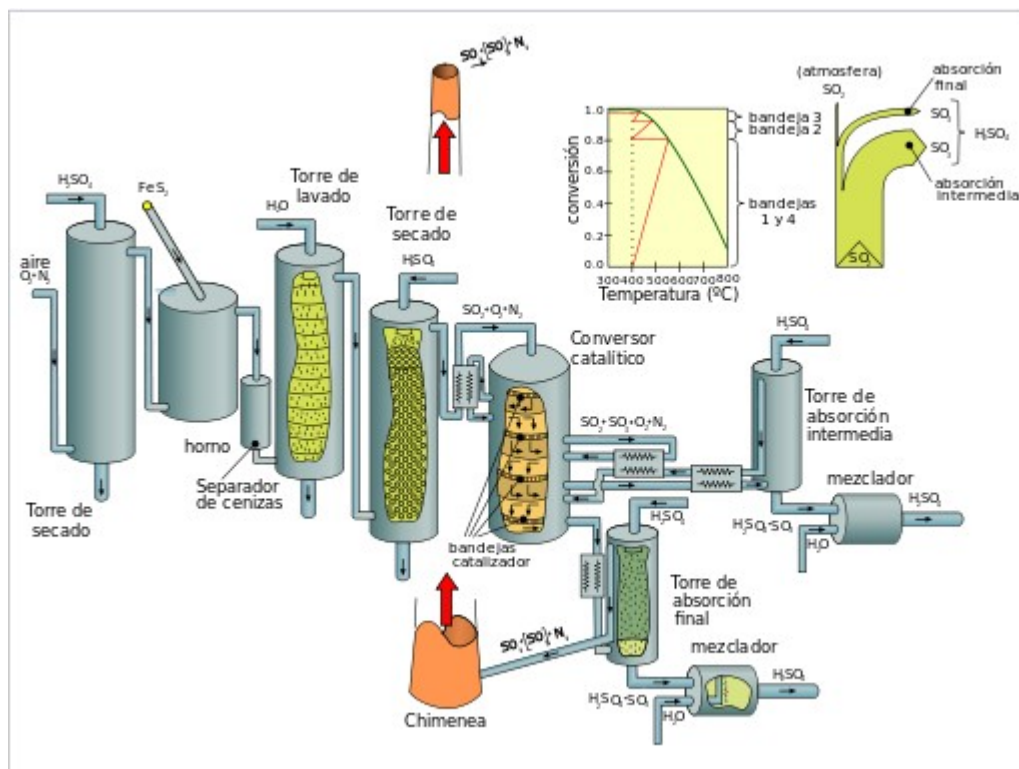


Figura 13 Esquema mètode de doble contacte a partir de la pirita per obtenir àcid sulfúric. Extret de:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/6d/Metodo_contacto_pirita.svg/550px-Metodo_contacto_pirita.svg.png

7.2.3 Comparació

El millor mètode per a produir l'àcid sulfúric es el mètode de doble contacte, ja que permet obtenir una conversió més alta que els altres mètodes (pot arribar al 99.6%) i produeix menys residus que els altres processos, té una torre d'absorció més que el mètode de contacte que alhora afavoreix el desplaçament cap a la formació de SO_3 que s'absorbeix a la següent torre. El mètode de contacte obté un àcid més concentrat que el mètode de les càmeres de plom (Taula 2). També cal dir que el catalitzador que s'utilitza en el mètode de contacte (pentòxid de vanadi es menys nociu que el de les càmeres de plom (òxids de nitrogen). Les temperatures de treball dels mètodes de contacte són d'aproximadament el doble de la del procés de les càmeres de plom. Cal dir que el de doble contacte té un cost energètic més alt que els altres mètodes al tenir una torre d'absorció intermediària, però mereix la pena utilitzar-lo. Tots dos mètodes treballen a temperatures similars. També cal dir que el sofre utilitzat pot provenir de la mineria o a partir del sulfur d'hidrogen provinent de la dessulfuració del petroli o el gas natural.

Taula 2: Comparació mètodes de producció d'àcid sulfúric

Mètode	Catalitzador	Subproductes	Concentració final àcid
Càmeres de plom	Òxid de nitrogen	Inerts i impureses	62-78%
De contacte	V_2O_5 (pentòxid de vanadi)	Inerts Impureses Cendres	97-99%
De doble contacte	V_2O_5 (pentòxid de vanadi)	Inerts Impureses	98.5-99.5%

7.3 Fabricació d'oxigen

L'oxigen te moltes aplicacions, i per nosaltres és basic respirar-lo, pel que fa que tingui un ús medicinal en cas de que les persones manifestin insuficiències, com el mal d'altura per exemple. També com a sistema d'emergència dels avions quan hi ha una despressurització de la cabina o bé per a bussejadors i muntanyers. També és necessari en molts processos industrials.

7.3.1 Adsorció per oscil·lació de pressió

El compressor rep l'aire d'una prolongació del mòdul de producció (Figura 14). Aquest aire passa per un filtre de paper antipols. Per posar l'aire a les condicions desitjades s'utilitza un refrigerador i un assecador que son inclosos al sistema. En el mòdul de producció amb zeolita es produeixen diferents etapes (Simone):

- 1- El cicle comença amb l'apertura de la vàlvula d'ingrés, permetent fluir l'aire per el tamís molecular de zeolites que es troben en el primer tanc. En aquestes condicions el sistema augmenta la pressió a la del disseny de procés i es produeix l'adsorció del gas nitrogen, quedant atrapat al tamís i permetent passar l'oxigen i l'argó cap a la vàlvula de sortida del producte (Figura 14). Per a assegurar que l'oxigen tingui una concentració del 95% i l'argó un 5 %, es mesura el temps de cicle, d'aquest mode la vàlvula de sortida del producte s'obre per alimentar el dipòsit i mentre això passa, la vàlvula d'ingrés està oberta fins al punt en el que ambdues es tanquen simultàniament.
- 2- Igualació: S'igualen la pressió dels dos tancs (llits/tamisos), el que es produeix amb la transferència de l'oxigen sobrant a l'anterior etapa que es traslladat al segon tanc. Aquest desplaçament d'una part del gas del primer tanc al segon millora el balanç energètic, disminuint en part l'aire comprimit requerit. En aquestes condicions s'obté un flux de gas des del primer tanc a pressió fins al segon que esta pressuritzat. Al accionar la vàlvula d'igualació esta perfectament controlada a baixa velocitat critica, mentre que una segona vàlvula obre completament fent que el flux restant de gas flueixi a alta velocitat critica i fent que ambdós tancs igualin les seves pressions.
- 3- Escapament: La zeolita impregnada de nitrogen ha de ser regenerada i es fa per descompressió del tanc, portant-lo a pressió atmosfèrica i passant-li un corrent d'oxigen emmagatzemat al tanc. En aquestes condicions la vàlvula d'escapament es accionada, eliminant-se el gas nitrogen que conté. El gas travessa un silenciador per disminuir el soroll que es produeix amb la variació de pressió.

4- Purga: El tanc pren una petita part de l'oxigen produït per regenerar el tamís.

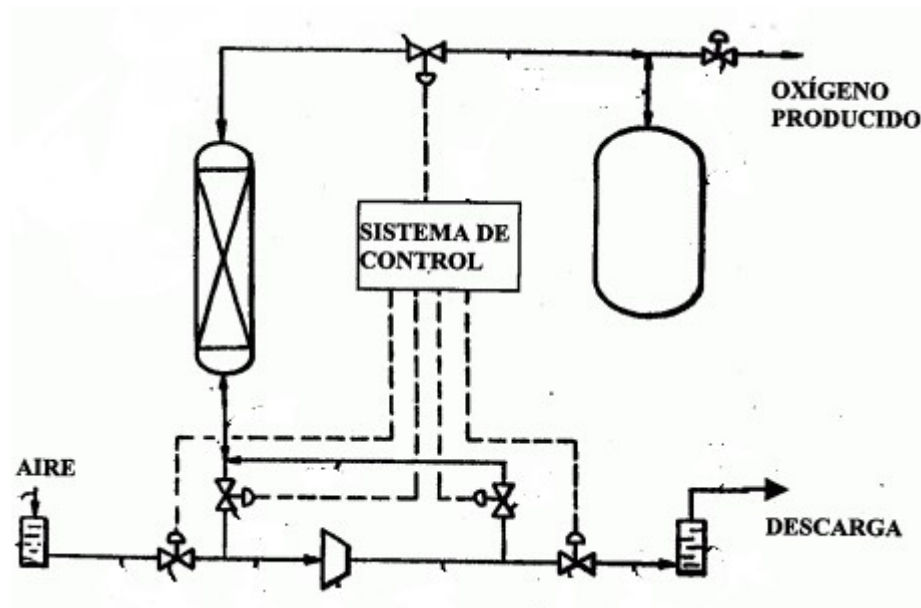


Figura 14: Esquema adsorció per oscil·lació de pressió per obtenir oxigen. Extret de:

<http://patentados.com/img/2004/procedimiento-de-adsorcion-por-oscilacion-de-presion-para-la-separacio.png>

7.3.2 Destil·lació criogènica de l'aire

En aquest procés s'ha de treballar a temperatures molt baixes; per aconseguir-ho es requereix un cicle de refrigeració i l'equip de fred ha de ser aïllat amb una caixa. El refredament dels gasos requereix una gran quantitat d'energia per a accionar un compressor d'aire per a fer aquest cicle de refrigeració. L'aire ha d'estar suficientment net per la destil·lació criogènica ja que la presència d'aigua o de diòxid de carboni o altres substàncies en menor quantitat poden congelar a l'equip criogènic. El procés consta de les següents fases:

- 1- Compensió: L'aire atmosfèric es prefiltrat per eliminar la pols i es comprimeix a una pressió que normalment oscil·la entre els 40 i 50 bars. Com que el compressor escalfa l'aire, es refreda denou en un intercanviador de calor a temperatura ambient i també s'aconsegueix l'eliminació de part de la humitat ambiental.
- 2- Purificació: L'aire del procés es fa passar generalment per un tamís molecular, que permet eliminar el vapor d'aigua restant, així com el diòxid de carboni, que es congelaria a l'equip criogènic. El tamís molecular es normalment dissenyat per eliminar els hidrocarburs gasosos en l'aire, ja que poden ser un problema en la destil·lació posterior.
- 3- Refredament i destil·lació: L'aire del procés passa a través d'un intercanviador de calor integrat i es refreda en contracorrent amb el producte i el residu. L'aire queda suficientment fred per a ser destil·lat en una columna de destil·lació. La formació d'aire a l'equip criogènic requereix una mica de refrigeració i el líquid es forma generalment per l'efecte Joule Thompson d'expansió d'aire a través d'una vàlvula o per mitja d'una màquina d'expansió. L'aire es separa per destil·lació en com a mínim un i a vegades dues columnes de destil·lació, depenent dels productes requerits. Finalment els gasos produïts refreden l'aire entrant a temperatura ambient.
- 4- Subministreació i emmagatzemament: Normalment es transporten per gasoductes a plantes adjacents o properes o s'emmagatzemen en forma líquida. El transport a llarga distància es produeix com a producte líquid per grans quantitats o en un cilindre de gas per a petites quantitats.

El cost de l'electricitat és major que el cost d'operació en les plantes de separació d'aire. Poden utilitzar-se compressors addicionals per augmentar la pressió del nitrogen i/o oxigen que surten del procés de separació i purificació.

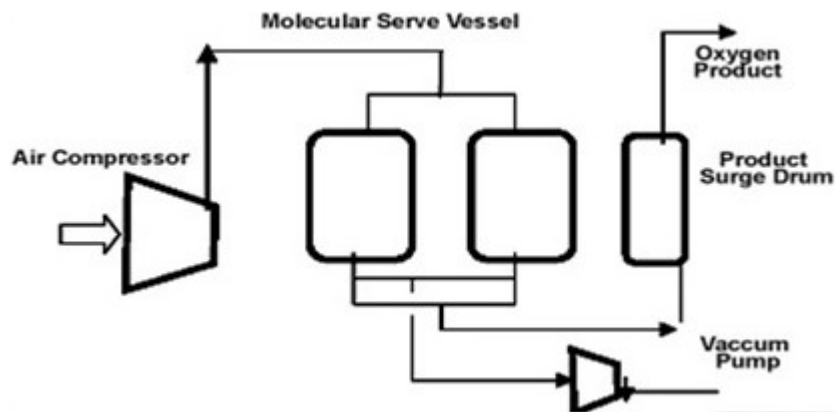


Figura 15: Esquema destil·lació criogènica de l'aire per obtenir oxigen. Extret de:

https://www.ingenieriaquimica.net/images/uploads/4/articulos/separacion_aire_3.jpg

7.3.3 Electròlisis de l'aigua

L'oxigen també es pot aconseguir amb aquest mètode conjuntament amb l'hidrogen. Aquest mètode es explicat al punt 7.1.3.

7.3.4 Comparació

El millor mètode es podria considerar que és el d'adsorció per oscil·lació de pressió ja que és el que menys energia requereix, tot i que s'ha de modificar la pressió durant el procés. L'electròlisi també és bona sempre i quan es comercialitzi l'hidrogen i altres subproductes com el clor i l'hidròxid de sodi, apart de que aquest procés no ha de treballar ni amb la pressió ni amb la temperatura i això ajuda a veure'l millor des de el punt de vista econòmic. La destil·lació criogènica de l'aire es podria dir que és la més cara ja que té un gran cost energètic al haver de treballar a pressions molt baixes i a pressions molt altes, a mes, l'aire no pot contenir impureses que es puguin congelar i per tal de no fer malbé l'equip. D'altra banda es pot dir que l'electròlisi seria l'únic procés d'aquests que genera residus (el nitrogen no compta), però és poden reaprofitar en altres processos.

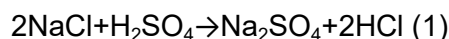
7.4 Fabricació del carbonat de sodi

La seva fórmula és Na_2CO_3 . S'utilitza en la producció de detergents, en el tractament d'aigües residuals de l'indústria i en processos de flotació; també s'utilitza per baixar el punt de fusió del silici, o per evitar la sudoració de les mans entre altres aplicacions directes

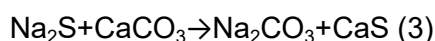
7.4.1 Procés Leblanc

Aquest procés partia de substàncies molt comuns com el clorur de sodi, el carbonat càlcic, el carbó i l'àcid sulfúric (J. Rodríguez). Principalment tenia dos grans processos (Figura 16):

- 1- Reacció de doble descomposició entre el clorur sòdic i l'àcid sulfúric (1): Es fa reaccionar les dues substàncies sotmetent-les a una forta calefacció per a produir sulfat sòdic i clorur d'hidrogen gasós:



- 2- Reducció del sulfat amb coc i reacció del sulfur produït amb calcaria: Es un procés complex que es duu a terme sotmetent a la mescla de partida polvoritzada a temperatures de fusió en forn rotatoris tancats, que impedeixen la combustió del carbó, permetent el seu paper reductor. Es produeixen les següents reaccions (2) i (3):



Del producte sòlid resultant es separa el carbonat sòdic per lixiviació aprofitant l'alta solubilitat d'aquesta substància en aigua i la insolubilitat en ella del sulfur de calci. Aquesta operació permet obtenir una dissolució bruta de carbonat sòdic a partir de la qual es pot obtenir cristalls de sosa. El sòlid cristal·litzat obtingut conté un grau elevat d'impureses que es precis eliminar, per això es transforma el carbonat en bicarbonat, fent bombollar diòxid de carboni en calent, per la dissolució bruta obtinguda, de la que precipitava el hidrogencarbonat sòdic.

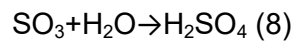
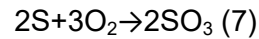
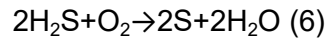


Un cop assecat el bicarbonat separat es transforma en carbonat de sodi, sotmetent-lo a un procés de calcificació en el que s'allibera aigua i diòxid de carboni (5) que són recirculats per produir bicarbonat.

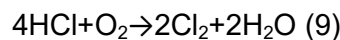


Un problema d'aquest procés es que produeix molts residus com el H_2S , HCl , CaS , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2CO_3 i CaCO_3 i pel que va acabar desapareixent a la primera part del segle passat.

El H_2S produïa molta pudor a la fabrica i les seves proximitats, pel que es va decidir recuperar aquest sulfur d'hidrogen i cremar-lo en un forn especial on es transforma en sofre elemental(6) i posteriorment en àcid sulfúric(7) i (8) per la primera etapa, és a dir, per a la reacció (1):



També l'àcid clorhídric es transforma en clor gas utilitzant el procés Deacon (9):



El clor obtingut s'addiciona a la sosa per a produir lleixius de blanqueig que demandaven les indústries tèxtils i paperera.

La matèria primera, el clorur de sodi (Figura 16) és molt comú, essent el principal component de la sal que s'utilitza a casa, s'obté a partir de l'evaporació de l'aigua de mar o llacs salats, o també extreta de jaciments que fa milions d'any eren al mar. Per produir l'àcid sulfúric es feia en el propi mètode, però si es necessitava mes hi ha altres processos (veure 7.2)

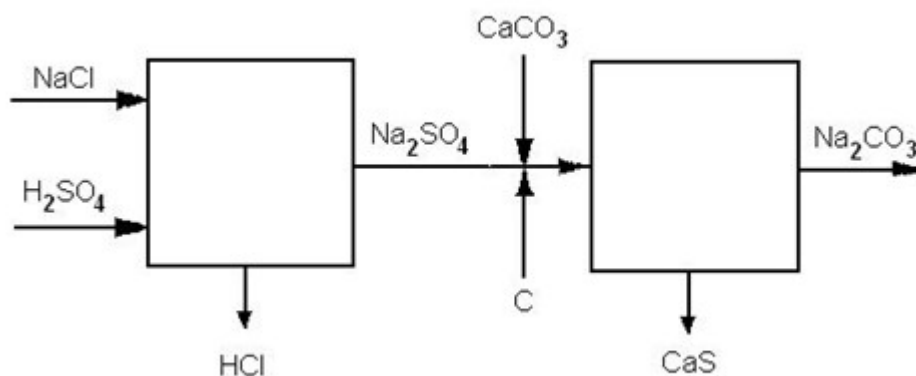


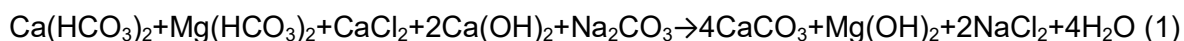
Figura 16: Esquema Procés Leblanc per obtenir carbonat de sodi. Extret de:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Leblanc_process_fluxogram.JPG

7.4.2 Mètode Solvay

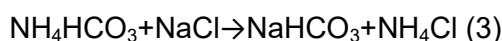
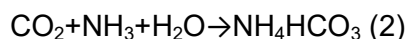
(J. Rodríguez) L'objectiu d'aquest mètode es aconseguir carbonat de sodi i clorur de calci a partir del clorur de sodi i carbonat de calci (figura 17). Aquest procés té l'avantatge de que els productes intermedis es reciclen o s'utilitzen en una altre etapa. En aquest procés es necessitarien tres torres (Absorció, precipitació i desplaçament), un forn de calç per descompondre la calcària, un filtre de tambor per separar el hidrogencarbonat, un equip de purificació de la salmorra. Això es fa en 5 etapes principals:

- 1- Preparació de la salmorra amoniacal(1): Es comença amb una purificació de la salmorra per addició a la mateixa, d'hidròxid càlcic i carbonat sòdic, per tal d'eliminar els ions de magnesi i calci contaminants, que precipiten en forma d'hidròxid de magnesi i en carbonat càlcic, que es separen per decantació i posterior filtració. El procés de purificació és anàleg al que s'utilitza per estovar aigües dures, pel mètode de la cal sodada:



La salmorra purificada, un cop filtrada mitjançant un filtre de premsa, passa a una torre d'absorció d'amoníac (figura 17): torre cilíndrica alta amb material de rebliment, per a que la dissolució que entra per la seva part superior descendeixi lentament i presenti una gran superfície de contacte amb l'amoníac gasos, que s'injecta a contracorrent per la part inferior. D'aquesta forma s'aconsegueix tenir una solució saturada de clorur de sodi i amoníac, que es coneix com a salmorra amoniacal.

- 2- Carbonatació i precipitació del hidrogencarbonat sòdic: Un cop obtinguda la salmorra amoniacal, es trasllada a la part superior d'una segona torre d'absorció, anomenada torre de precipitació (figura 17 numero 10), en la que per la seva part inferior s'injecta un corrent de diòxid de carboni. En aquesta torre es porta a terme la precipitació del hidrogencarbonat sòdic (2) que es poc soluble en aigua. Es produïrien les següents reaccions:



El bicarbonat sòdic format a la torre de precipitació s'extreu en forma de suspensió per la part inferior i se'n separa després la dissolució de clorur d'amoni mitjançant un filtre de tambor (3). S'ha de vigilar que la torre estigui a 55°C ja que aquesta temperatura afavoreix la formació de carbonat àcid de sodi (hidrogencarbonat de sodi).

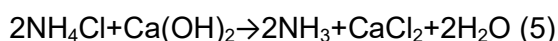
- 3- Calcinació: El hidrogencarbonat de sodi sòlid obtingut en el procés anterior es renta amb una mica d'aigua per eliminar les possibles restes de clorur d'amoni i es calcina en un forn rotatori a temperatures pròximes als 180°C(4), a las que s'esdevé la següent reacció:



En aquest procés no només s'obté el producte desitjat sinó que també es desprèn el diòxid de carboni, que es recicla tornant-lo a la torre de precipitació. El carbonat de sodi calcinat obtingut es ven com a tal, o dissolt en aigua i després prèvia concentració i refredament, es cristal·litza com a cristall de carbonat de calci. Aquest producte ha d'emmagatzemar-se en locals humits i ben tapats, donat que exposat a l'aire sec perd aigua de cristal·lització i es transforma en una pols blanca. Contràriament, el carbonat de sodi calcinat ha de conservar-se en llocs secs, ja que sinó es pot transformar en monohidrat per captació de la humitat de l'aire.

- 4- Recuperació de l'amoniac: Des de el punt de vista econòmic, la recuperació de l'amoniac és una part molt important del procés Solvay, sobretot si tenim en compte que a l'etapa de posada a punt del procediment de fabricació del carbonat de sodi, l'amoniac era escàs i car, procedent sobretot de la destil·lació seca del carbó.

L'amoniac gasós aportat al sistema en la torre d'absorció, surt de la torre de precipitació transformat en dissolució aquosa de clorur d'amoni, prèvia separació a un filtre de tambor del hidrogencarbonat de sodi precipitat. Aquesta solució es porta a una torre de desplaçament en la que s'introdueix simultàniament cal apagada, que en calent desplaça fàcilment l'amoniac segons la següent reacció (5):

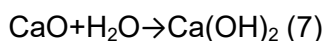


L'amoniac després es recicla, portant-lo de nou a la torre d'absorció per a preparar salmorra amoniacal. La dissolució aquosa de clorur de calci és l'únic subproducte de la fabricació de la sosa.

- 5- Producció del gas carbònic i de la cal apagada (òxid de calci): El diòxid de carboni necessari per al procés de carbonatació així com l'hidròxid de calci es produeixen a la mateixa fàbrica per calcinació entre 600 i 700°C de carbonat de calci en un forn de cal (6). El procés de descomposició es el següent:



El gas alliberat després de ser rentat amb aigua es porta directament a la torre de precipitació, mentre que l'òxid de calci es tracta amb aigua, amb la que reacciona energèticament per a produir hidròxid de calci:



La dissolució i suspensió resultant amb grans fins que són separats dels de mida més gran, s'introdueix a la torre de desplaçament per recuperar l'amoniac.

La matèria primera de carbonat de sodi s'obté del producte final. El clorur de sodi s'obté majoritàriament per evaporació d'aigua de mar o llacs salats.

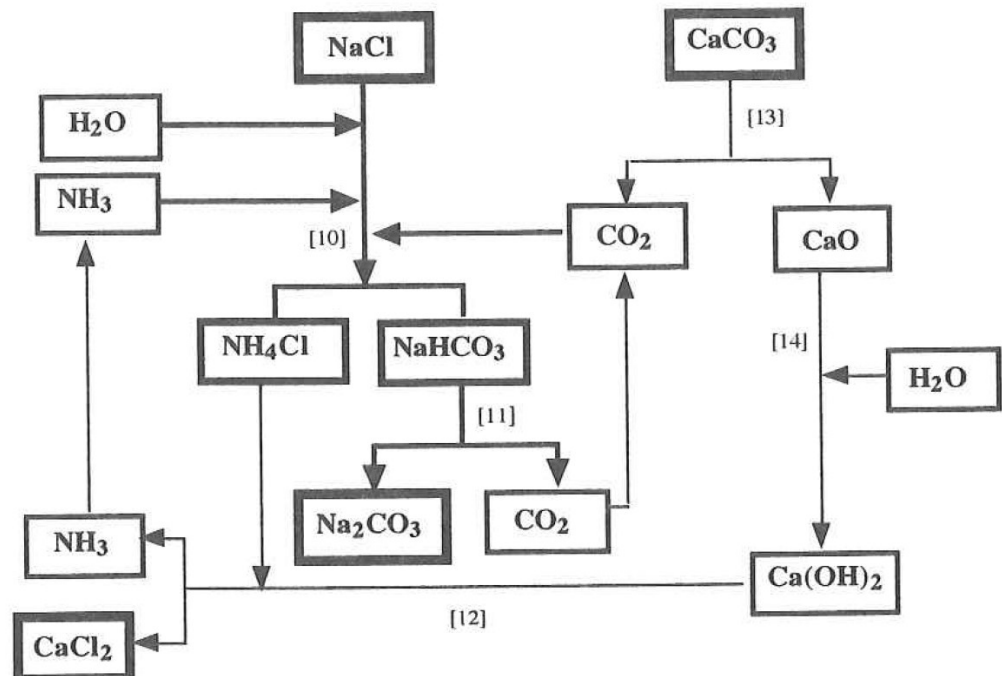


Figura 17: Esquema mètode Solvay per obtenir carbonat de sodi. Extret de:

https://previa.uclm.es/ab/educacion/ensayos/pdf/revista14/14_20.pdf

7.4.3 Comparació

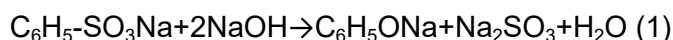
El mètode Solvay és millor des de molts punts de vista que el procés segons el mètode Leblanc: Pot treballar en fase líquida, mentre que Leblanc ho fa en una torta i ha de treballar amb un forn que estava a 1000°C , cosa que fa que consumeixi més energia; la quantitat de subproductes que surten del procés Solvay és molt inferior que segons Leblanc, de manera que alguns subproductes són recuperats i reutilitzats per evitar problemes a les proximitats de la fàbrica o per no haver d'invertir tants diners en matèries primeres; el producte de Solvay és més senzill de separar que el de Leblanc, doncs aquest últim se li ha de fer reaccionar un cristall que necessita ser purificat i per això es transforma en bicarbonat sòdic fent bombollar diòxid de carboni i s'obté una solució del qual es fa precipitar el hidrogencarbonat sòdic i aquest es calcina posteriorment, cosa que té un elevat cost energètic i que es produeixen més residus.

7.5 Obtenció del fenol

És un sòlid cristal·lí de color blanc-incolor a temperatura ambient. La seva fórmula és C_6H_6O i té el punt de fusió a $43^\circ C$. El fenol s'inflama fàcilment, es corrosiu i els seus gasos són explosius quan entren en contacte amb el foc. S'utilitza principalment en la producció de resines fenòliques, per manufacturar fibres sintètiques, com a fungicides, bactericides, en medicines, en antisèptics, desinfectants...

7.5.1 Via benzenosulfònic

El principi fonamental d'aquest procés es la hidròlisis del benzenosulfonat de sodi per fusió amb hidròxid de sodi (1), formant-se fenolat de sodi i sulfit de sodi per fusió amb hidròxid de sodi segons la reacció:



Aquesta reacció es fa a $300^\circ C$.

En la seva forma més primitiva, aquest procediment imitava l'empleat a laboratoris per a sulfonar benzè amb àcid sulfúric en excés, diluir la mescla d'àcid benzenosulfònic i sulfúric, neutralitzar amb cal, precipitar després l'àcid sulfúric en forma de sulfat de calci i separar-lo per filtració, bullir la solució de benzenosulfonat de calci amb una solució de carbonat de sodi per formar benzenosulfonat de sodi, separar per filtració del carbonat de calci i evaporar la solució a sequedat. El benzenosulfonat de sodi es fonia després amb hidròxid de sodi i després s'acidificava, i el fenol es recuperava per un dels mètodes coneguts.

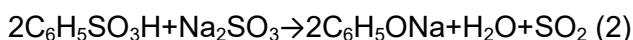
Aquest mètode, bastant malgastador, per preparar benzenosulfonat de sodi i per aïllar el fenol vas ser substituït per altres mètodes més econòmics. Tal com l'utilitza la *Monsanto Chemical Company*; el procediment consisteix fonamentalment en:

- 1- Reacció del benzè amb àcid sulfúric
- 2- Neutralització de la massa de sulfonació per a transformar-la en benzenosulfonat de sodi i sulfat de sodi.
- 3- Separació d'aquestes substàncies.
- 4- Fusió del benzenosulfonat de sodi amb hidròxid de sodi per obtenir fenolat de sodi i sulfit de sodi.
- 5- Acidificació del fenolat de sodi per obtenir fenol

- 6- Purificació subsegüent del fenol per destil·lació. Es formen subproductes o-fenilfenol els quals poden recuperar-se.

1-Reacció de l'àcid sulfúric amb el benzè: La sulfonació del benzè es realitza per un procediment continu amb benzè líquid que reacciona amb l'àcid sulfúric.

2-Neutralització de la massa de sulfonació per a transformar-la en benzenosulfonat de sodi i sulfat de sodi: El producte generat, l'àcid sulfònic, es neutralitza agitant amb sulfit de sodi (2) en tancs d'acer revestits amb plom, amb revestiment interior de totxos resistents als àcids:



La beurada (*lechada* en catellà) de sulfit de sodi es porta al tanc de neutralització amb una velocitat constant arbitrària, i el pas de la solució d'àcid benzenosulfònic es regula per mantenir la mescla de reacció clarament àcida. El diòxid de sofre produït per la reacció es treu per tubs de Haveg i s'utilitza en part després en l'acidificació.

3-Separació d'aquestes substàncies: La resta es purifica i es recupera en forma d'àcid sulfúric líquid.

4-Fusió del benzenosulfonat de sodi amb hidròxid de sodi per obtenir fenolat de sodi i sulfit de sodi: El benzenosulfonat de sodi es porta a un altre tanc revestit de plom, també amb totxos resistents als àcids, on s'insufla vapor per expulsar l'anhídrid sulfurós residual. La neutralització amb sulfit de sodi no es completa, i es necessari afegir una petita quantitat de sosa càustica per convertir el bisulfit de sodi en sulfat de sodi. La concentració del benzenosulfonat de sodi es tal que la major part del sulfat de sodi esta en forma de sòlid suspès. El sulfat de sodi es separat de la solució de benzenosulfonat de sodi mitjançant centrifugues continues. El sulfat de sodi després es renta i s'asseca en un forn.

La solució de benzenosulfonat de sodi amb sosa es concentra en evaporadors ordinaris de fons cònic, usant escalfadors externs. Es precipita algun sulfat de sodi el qual es separa en un separador cònic. La solució concentrada de benzenosulfonat de sodi desborda del separador cònic per anar al seu lloc d'emmagatzemament.

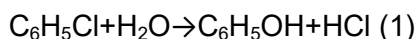
La fusió del benzenosulfonat de sodi (1) amb sosa càustica s'efectua en calderes de ferro colat amb agitadors que es mouen molt a prop del fons i dels costats de la caldera. Cada caldera es escalfada directament per mitjà de cremadors de gas naturals o petroli. La sosa càustica en forma de solució al 70% penetra en la caldera de fusió per tubs de níquel; aquesta solució de benzenosulfonat s'evapora sense agitar-la fins gairebé arribar a la sequedat. Després comença l'agitació, i la solució de benzenosulfonat de sodi s'introdueix a la velocitat apropiada per mantenir la massa en estat fos. La major part de la reacció es produeix a mida que va entrant la solució de benzenosulfonat, però es necessari un temps de caldeig després de que s'hi hagi afegit tota la solució de benzenosulfonat per a que es completi la reacció. Finalitzada la fusió, es treu el material per una boqueta lateral de la caldera i la massa fosa es refreda en un tanc d'acer agitat que conte una solució diluïda de fenolat de sodi (C_6H_5NaO) la qual procedeix dels rentats de sulfit de sodi filtrats de la beurada de fusió anteriorment refredada. No es necessari refredar ni escalfar, i el vapor produït surt per la xemeneia, que esta equipada amb separadors per a recollir el material arrossegat i retornar-lo al refredador. La beurada resultant de sulfit de sodi en una solució de fenolat de sodi es separada en centrifugues automàtiques intermitents. El sòlid separat es aquesta centrifugació es sulfit de sodi i s'utilitza en el pas anterior de neutralització. La solució de fenolat de sodi conte una petita quantitat de hidròxid de sodi lliure i es fa passar per unes torres d'absorció farcides amb anells d'acer, en les quals s'absorbeix una petita quantitat de fenol. Aquest fenol es el separat de la beurada de sulfit, que es un subproducte de l'acidificació final. Després d'aquest pas d'absorció, el fenolat de sodi s'acidifica en tancs d'acer amb agitació; l'agent acidificador és anhídrid sulfurós que prové de la neutralització.

5-Acidificació del fenolat de sodi per obtenir fenol: Els tancs on es realitza l'acidificació es mantenen gairebé plens de material acidificat. Una part de la solució es bombejada a la torre vertical, en la qual es posa en contacte amb l'anhídrid sulfurós que l'absorbeix. La solució procedent de la torre vertical neutralitza la solució fresca de fenolat que entra al tanc, fent-la formar dues fases: fenol impur i beurada de sulfit de sodi. Aquesta mescla es bombejada a tancs verticals de fons cònic, que actuen com a separadors de gravetat. La beurada de sulfit de sodi que surt per el fons del separador es separa de la petita quantitat de fenol que conte i després s'envia a evaporadors per a la seva concentració, seguida de centrifugació. El sulfit de sodi s'asseca i es prepara per la seva venda. El fenol cru que surt per la part superior del separador es porta a un sistema de refinació.

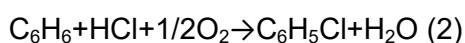
6-Purificació del fenol per destil·lació: El sistema per refinar el fenol consisteix en una sèrie de columnes de destil·lació. A la primera columna, es separa la major part de l'aigua del fenol cru. El condensat que surt de la primera columna, que conte un 10-15% de fenol, es torna al tanc d'acidificació. L'aigua restant s'elimina a la segona columna de destil·lació, des de la qual el seu condensat, que conte 70-75% de fenol, es tornat a la primera columna. El fenol completament deshidratat s'obté a la tercera columna de destil·lació. Els productes que surten per la part de sota van a parar a un tanc de residus, en el qual es recupera una petita quantitat del fenol, que es torna al tanc d'alimentació. Dels residus també es recupera el o-fenilfenol. El residu es transforma en beurada amb solució de sosa càustica al 25% i es llença.

7.5.2 Procés de Raschig

Aquest es el procés regeneratiu, ideat deu anys després de la cloració. S'adapta especialment bé a la producció a gran escala sense subproductes. El principi que serveix de base a aquest procés es la hidròlisis del clorobenzè en fase de vapor sobre un catalitzador de fosfat suportat amb sílice, segons l'equació (1):



Aquesta operació es seguida per la recuperació de l'àcid clorhídric i el seu ús en la cloració del benzè en fase vapor, segons l'equació (2):



A la dècada del 1920, diversos experimentadors van treballar amb substàncies que catalitzaven la hidròlisis del clorobenzè en fase vapor, tot i això, aquests catalitzadors no han sigut utilitzats fins al present. Els problemes que s'havien de vèncer eren el següents:

- Perfeccionar la cloració del benzè per mitja d'àcid clorhídric i aire i aconseguir que aquesta reacció fos tècnicament factible.
- Trobar un catalitzador que digereixi la hidròlisis del clorobenzè cap a el fenol, al contrari que la majoria de catalitzadors, que la canalitza cap a benzè i productes de descomposició.
- Trobar procediments per recuperar l'àcid clorhídric i el fenol dels productes de la reacció.
- Combinar les dues fases de la cloració i la hidròlisis en un sistema integral.

Aquests problemes van ser solucionats essencialment cap al 1931. *Durez Plàstic* utilitza el mètode de la següent manera per produir 18.000 kg de fenol diaris:

- 1- Cloració: S'introdueixen de mode continu 3.600kg/h d'àcid clorhídric 15% recuperat i 180 kg/h d'àcid clorhídric nou del 33% en quatre evaporadors per àcid d'acer amb revestiment de totxos, equipat cada un d'ells amb vuit escalfadors per vapor d'aigua. Els vapors d'aigua es mesclen amb 18.900kg/h de vapor de benzè, procedents del destil·lador, on es separen el benzè del fenol, s'escalfen per mitja de gasos de combustió a baixa temperatura a 290°C. La mescla de benzè i fenol es porta a través de tubs d'acer a quatre convertidors on es produeix la reacció (2) que contenen el catalitzador:

Al passar pel catalitzador, s'utilitza el 98% de l'àcid clorhídric per la cloració del benzè, aproximadament, i el 10% restant de benzè clorat, formant clorbenzè amb un rendiment superior al 90% i la resta forma principalment diclorobenzè i petites quantitats d'òxids de carboni. La mescla sortint de la reacció passa a un condensador parcial: columna revestida de totxos i omplerta amb anells Rasching. La columna té aproximadament 3 metres de diàmetre i 13.5 metres d'altura i es rega amb aigua i benzè des de la part superior. Els productes de les

reaccions i la petita quantitat d'àcid que no han reaccionat surten de la torre per el fons, mentre que els gasos i la major part de vapors de benzè, surten de la torre per la part superior. Passen després a sis condensadors de coure, del tipus de casc i tubs, on es condensa la major part del benzè al tanc d'emmagatzemament. Els gasos, com el benzè o l'oxigen, després de passar per un ventilador, que manté tot l'equip procedent a pressió inferior a l'atmosfèrica, passen a una torre rentadora, on es recuperat el benzè que queda en els gasos després de refredar-los per un rentat amb un oli, que després s'envia a la unitat de destil·lació. Els productes de les reaccions que surten pel fons del condensador parcial es separen en una capa aquosa dèbilment àcida, que s'utilitza després i una capa de clorobenzè impur. Aquest es renta amb aigua alcalina, per absorbir les restes d'àcid. Es separa per destil·lació fraccionada en dues columnes: en benzè pur a la primera columna, que torna al sistema; clorobenzè pur a la segona, que s'envia al tanc d'emmagatzematge per utilitzar-lo en la hidròlisis i diclorobenzè impur, que es guarda per vendre'l.

- 2- Hidròlisis: En aquest pas es fa circular contínuament una mescla de vapor de clorobenzè amb vapor d'aigua per un ventilador (Figura 18), bescanviadors de calor, preescalfadors, càmeres amb catalitzadors, columnes per recuperar àcid i rentador de fenol. El ventilador es una maquina centrífuga d'un metre de diàmetre mogut a 3.800 rpm per una turbina a contrapressió, que descarrega el vapor que s'ha d'utilitzar per evaporar el benzè. Després del ventilador, el sistema es divideix en quatre branques, formada cada una per dos bescanviadors en sèrie, un preescalfador de petroli i una càmera de reacció on es produeixen les reaccions (1) i (2). En qualsevol moment funcionen tres branques mentre que l'altre es regenerada. Els bescanviadors son de casc i tubs. El preescalfador consisteix en grups de tubs d'aliatge de crom, amb els vapors del procés circulant per dins i els gasos de combustió del cremador de petroli per fora. Les càmeres de reacció contenen capes d'un catalitzador granulat. Els vapors de benzè surten del ventilador a uns 100°C. El pas pels intercanviadors eleva la temperatura fins als 320°C, i després de passar pel preescalfador s'escalfa fins als 420°C, que es la temperatura de reacció. El pas per la cambra de reacció dona com a resultat la hidròlisis aproximada del 10% de clorobenzè, convertint-se mes del 90% en fenol. La mescla resultant de la reacció d'hidròlisis passa als bescanviadors de calor i entra en una columna d'acer amb revestiment de totxos, en el qual s'extreu l'àcid i una part del fenol purificat.

El vapor que entra en la columna de recuperació d'àcid es suficient per vaporitzar mes clorobenzè del que es necessari per tal de substituir la part hidrolitzada. Els vapors que surten per la part superior d'aquesta columna passen a una petita columna regada amb sosa càustica, en el qual es neutralitzen les restes d'àcid, i després entren en una columna d'acer

on el fenol es renta amb aigua. La quantitat en excés del clorobenzè, evaporat en la columna del rentat amb àcid, es treu, per condensar-lo i tornar-lo al inici del procés, mentre que la major part del vapor, que ara es compona només de diclorobenzè i aigua, torna al ventilador per començar a circular de nou.

El producte sortint de la columna de recuperació d'àcid clorhídric, que consisteix en àcid clorhídric 15% i fenol impur, es renta en tres columnes amb benzè i després es retorna a uns evaporadors. El producte que surt de la torre de rentat del fenol, consisteix en una solució dèbil de fenol en aigua, i es renta amb benzè. El benzè amb fenol extret s'introdueix en una segona columna fraccionada, que separa la mescla de vapors de benzè, els quals és porten a cloració, i fenol impur que conte un 1% de quitrà i algunes unitats per cent de clorobenzè. El fenol impur es purifica en dos destil·ladors continus de buit que serien la tercera i quarta columna.

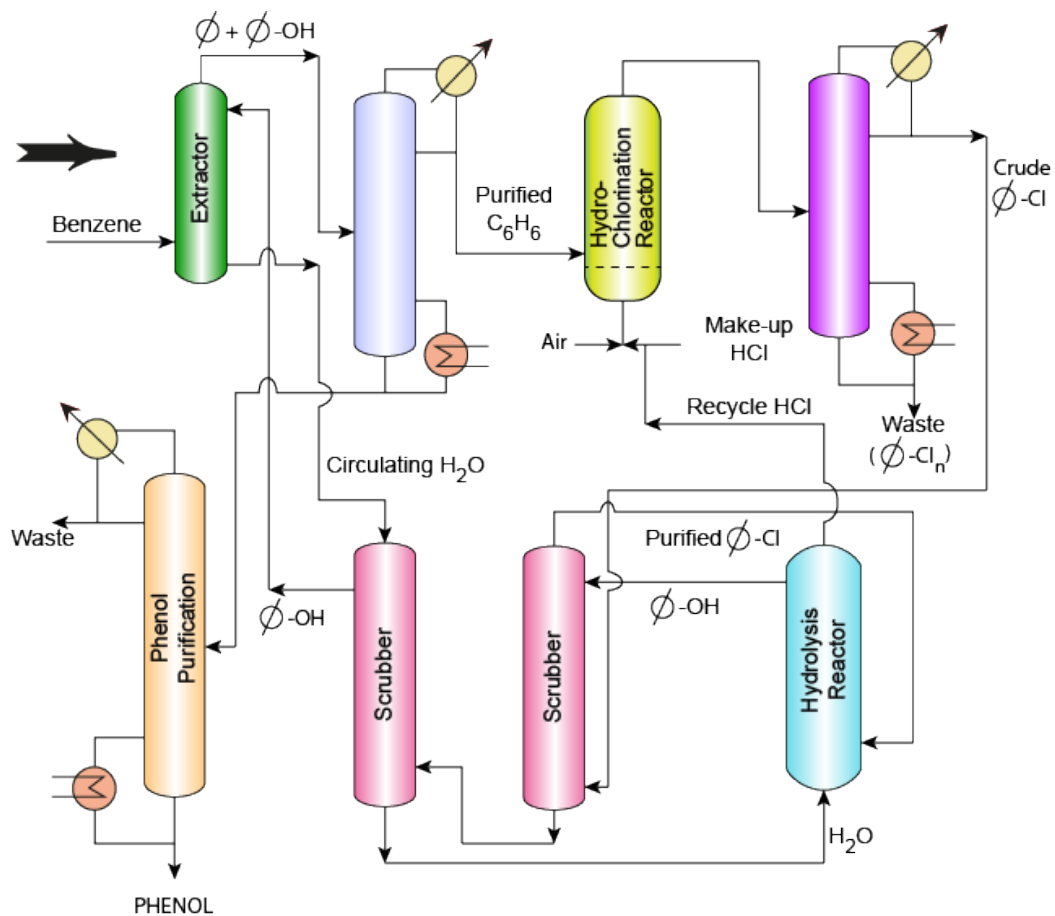
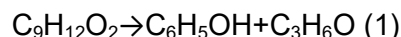


Figura 18: Esquema Procés de Raschig per obtenir fenol. Extret de:

<http://nptel.ac.in/courses/103103029/module3/lec23/images/Lec%2023a.png>

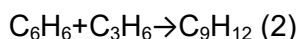
7.5.3 Procediment del cumè

La reacció que serveix de base per la producció del fenol via del cumè és la descomposició del hidroperòxid de cumè ($C_9H_{12}O_2$) en fenol i cetona, segons l'equació:



Dos dels avenços tecnològics, degut en part a les necessitats de la segona guerra mundial, van motivar la invenció d'aquest procediment. El primer va ser la necessitat de grans quantitats de combustible d'aviació, que va conduir a la producció econòmica en gran escala del cumè (C_9H_{12}) per propilació del benzè. El segon va ser la necessitat d'un hiperòxid coma a substància redox en la producció del cautxú fred. Era lògic expandir l'ús del hiperòxid de cumè en la direcció adequada per a produir fenol i cetona. El procés funciona de la següent manera:

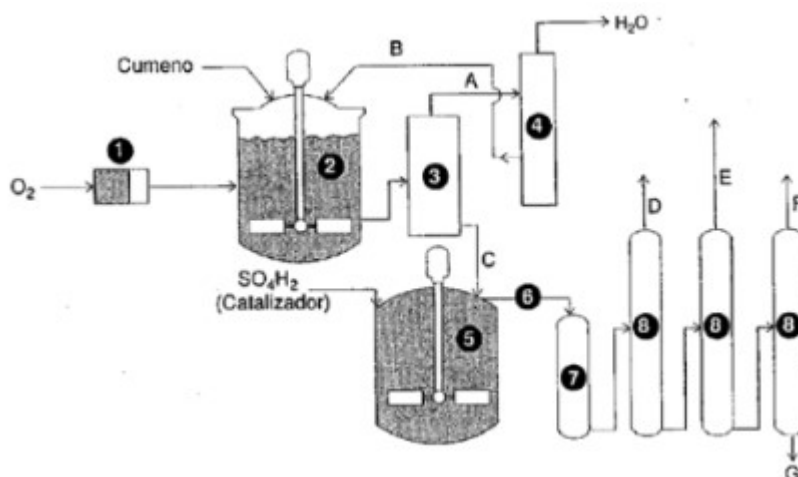
Per a la propilació s'extreu propilè dels gasos de cracking, es purifica i es tracta amb benzè en fase líquida sobre àcid sulfúric com a catalitzador (2):



La mescla de reacció es neutralitzada i separada per destil·lació en benzè que no ha reaccionat, el cumè produït i un residu que conté principalment benzè dipropilat i fins i tot amb mes propils. Aquest residu es retorna a la mescla de reacció, on els derivants reaccionen com a agents propilants. La fracció del cumè, unida al cumè procedent de passos posteriors en el procés, es posen en contacte amb aire a 60-80°C, fins que aproximadament entre el 33% i el 50% s'ha convertit en hiperòxid de cumè. La mescla de cumè i hidroperòxid de cumè es porta a un bany d'àcid sulfúric o fosfòric. El bany es manté a temperatura suficient per produir la descomposició. De l'àcid és separen per destil·lació cumè, fenol i acetona (Figura 19). La separació i purificació del fenol segueix el procediment normal. El cumè ha de sotmetre's a un procediment una mica complicat de purificació per tal d'evitar restes de fenol i d'altres subproductes, com metilestiré ($CH_3C_6H_4CH=CH_2$) i l'acetofenona (C_8H_8O), que destorben la hiperoxidació del cumè recuperat.

La calor produïda per la reacció s'elimina condensant la cetona vaporitzada.

El cumè utilitzat coma matèria primera s'extreu del petroli.



- ① Compresor
- ② Reactor a presión con el catalizador
- ③ Evaporador
- ④ Torre de destilación
- A Vapores de Cumeno + H₂O
- B Cumeno reciclado
- C Peróxido de Cumeno
- ⑤ Reactor para la descomposición del peróxido de cumeno
- ⑥ Refrigerante
- ⑦ Columna básica para eliminar el SO₂H₂ (Intercambio aniónico)
- ⑧ Torres de destilación
- D Acetona
- E Cumeno para reciclar a (2)
- F Fenol
- G Productos secundarios

Figura 19: Esquema obtenció del fenol a partir del cumè Extret de: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-09/imagenes/tema09-06.png>

7.5.4 Comparació

Taula 3: Comparació mètodes de producció del fenol

Mètode	Temperatura	Subproductes	Dissolvent	Catalitzador
Via benzenosulfònic	300°C	NaHSO ₃ Na ₂ SO ₃ o-fenilfenol	Aigua	-
Procés de Raschig	500°C	Aigua	Aigua	De fosfat suportat amb sílice
Procediment del cumè	90-130°C	Metilestirè Acetofenona Acetona	H ₂ SO ₄	Hiperòxid de cumè

El millor procés es el procediment del cumè, doncs treballa a temperatura força inferior baixes que els altres dos processos (taula 3), encara que allibera molta calor, també produeix acetona, utilitza H₂SO₄ com a dissolvent, el propi reactiu actua coma catalitzador i es més curt que els altres processos. El procés de Raschig seria el segon millor, perquè encara que treballi a 500°C, gairebé no produeix residus, reutilitza l'àcid clorhídric, cosa que fa que es redueixin costos, residus i matèries primeres; també cal dir que es un procés aproximadament igual de llarg que la via del cumè. La via del benzenosulfònic es la menys utilitzada, doncs es un procés molt llarg que conté un elevat numero d'etapes i de substàncies intermèdies, es produeix molt sulfat de sodi i treballa a una temperatura relativament alta.

7.6 Obtenció del Metanol

Es un líquid lleuger, incolor, inflamable i tòxic que s'utilitza com a anticongelant, dissolvent i combustible. La seva fórmula és CH_3OH .

7.6.1 Destil·lació destructiva

(R. Rodríguez) Antigament, el metanol es coneixia com alcohol de fusta degut que s'obtenia per destil·lació destructiva d'estelles de fusta (Figura 20). Aquest procés consisteix en destil·lar fusta en absència d'aire a 400°C , formant-se gasos combustibles emprats a l'escalfament de les retortes, un destil·lat aquós que conté un 7-9% d'àcid acètic, 2-3% de metanol i un 0.5% de cetona, un quitrà de fusta que es la base de preparació d'antisèptics i desinfectants, i també es forma un carbó vegetal que queda com a residu a les retortes. Les retortes són vasos hermètics en els quals les substàncies s'escalfen mitjançant una reacció química produint productes gasosos.

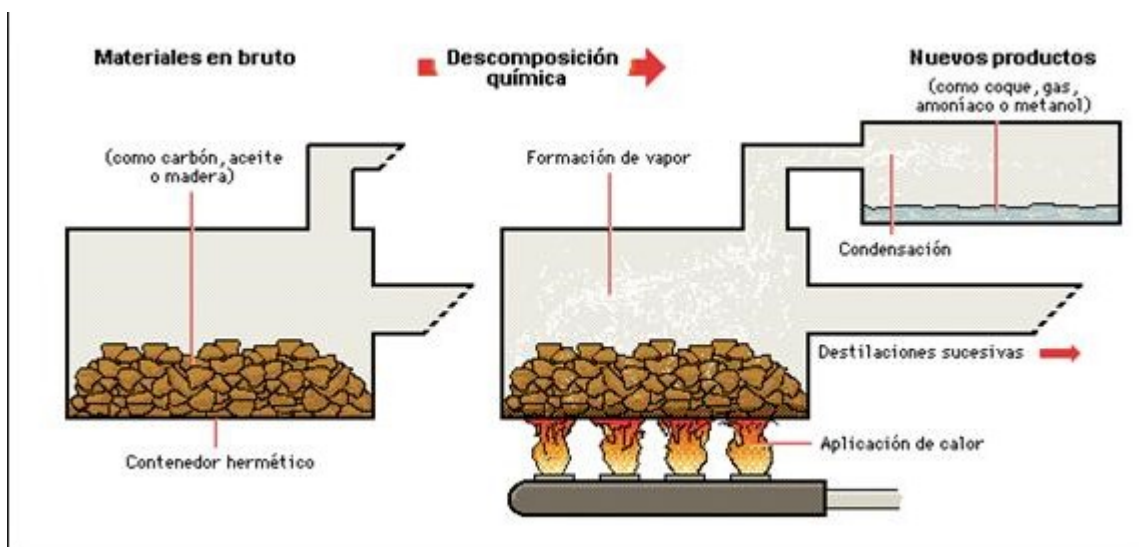


Figura 20: Destil·lació destructiva per obtenir metanol. Extret de: <http://operaciones-unitarias-1.wikispaces.com/file/view/destructiva.JPG/42370705/destructiva.JPG>

7.6.2 Procés Lurgi

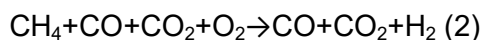
(R. Rodriguez) Procés de baixa pressió per a obtenir metanol a partir d'hidrocarburs gasosos, líquids o carbó. El procés consta de 3 fases ben diferenciades:

1 Reformat: Es en aquesta etapa on es produeix la diferencia en el procés en funció del tipus d'alimentació. En cas de que l'alimentació sigui gas natural, aquest es dessulfura abans d'alimentar el reactor (forn tubular). Aproximadament la meitat de l'alimentació entra al primer reactor, el qual s'alimenta amb vapor d'aigua a mitja pressió. Dins del reactor (1) es produeix la oxidació parcial del gas natural. D'aquesta manera s'obté H_2 , CO , CO_2 i un 20% de CH_4 residual.



Aquesta reacció es produeix a $780^\circ C$ i 40 atmosferes. S'utilitzen com a catalitzadors òxids de crom o de zinc.

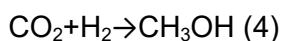
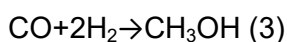
El gas de síntesi, a més el metà residual que surt del primer reactor es mescla amb l'altre meitat de l'alimentació. Aquesta mescla de gasos entra a un segon reactor (2) alimentat també amb O_2 provinent d'una planta d'obtenció d' O_2 a partir de l'aire.



Aquesta reacció es produeix a $950^\circ C$.

En cas de que l'alimentació sigui líquida o bé carbó, aquesta es parcialment oxidada amb O_2 i vapor d'aigua a $1400-1500^\circ C$ i 55-60 atmosferes(1). El gas format conté H_2 i CO amb algunes impureses formades en petites quantitats: CO_2 , CH_4 , H_2S i carbó lliure. Aquesta mescla passa a un segon reactor on s'acondiciona el gas de síntesi (2): s'elimina el carbó lliure, els gasos àcids H_2S i part del CO_2 , quedant el gas preparat per alimentar el reactor de metanol. El metà no reaccionat es pot recircular.

2 Síntesis del metanol: El gas de síntesi ($CO + 3H_2$) es comprimeix a 70-100 atmosferes i es preescalfa i s'addiciona vapor d'aigua. Després s'alimenta el reactor de síntesi de metanol conjuntament amb el gas de recirculació. Anomenat reactor Lurgi, és un reactor tubular, en el qual els seus tubs estan replets de són refredats exteriorment per aigua en ebullició. La temperatura de reacció es manté així entre $240-270^\circ C$. Les reaccions que s'esdevenen (3) i (4) son exotèrmiques:



Una bona quantitat de calor de reacció es transmet a l'aigua en ebullició obtenint-se de 1 a 1.4 kg de vapor d'aigua per kg de metanol la qual protegeix els catalitzadors.

3 Destil·lació: El metanol en estat gasós que abandona el reactor s'ha de purificar (Figura 21). Per a això, primerament passa per un bescanviador de calor que redueix la seva temperatura, condensant el metanol. El metanol líquid es condueix cap un separador, del qual també en surten gasos que es condicionen i es recirculen. El metanol en estat líquid que surt del separador alimenta una columna de destil·lació en la qual entra vapor d'aigua a baixa pressió. De la torre de destil·lació en surt el metanol en condicions normalitzades.

També es pot produir en petites quantitats formaldehid, degut a l'oxidació del metà, substància que cal tenir en compte ja que és cancerígena.

El metà que s'utilitza com a matèria primera s'extreu de jaciments de gas natural.

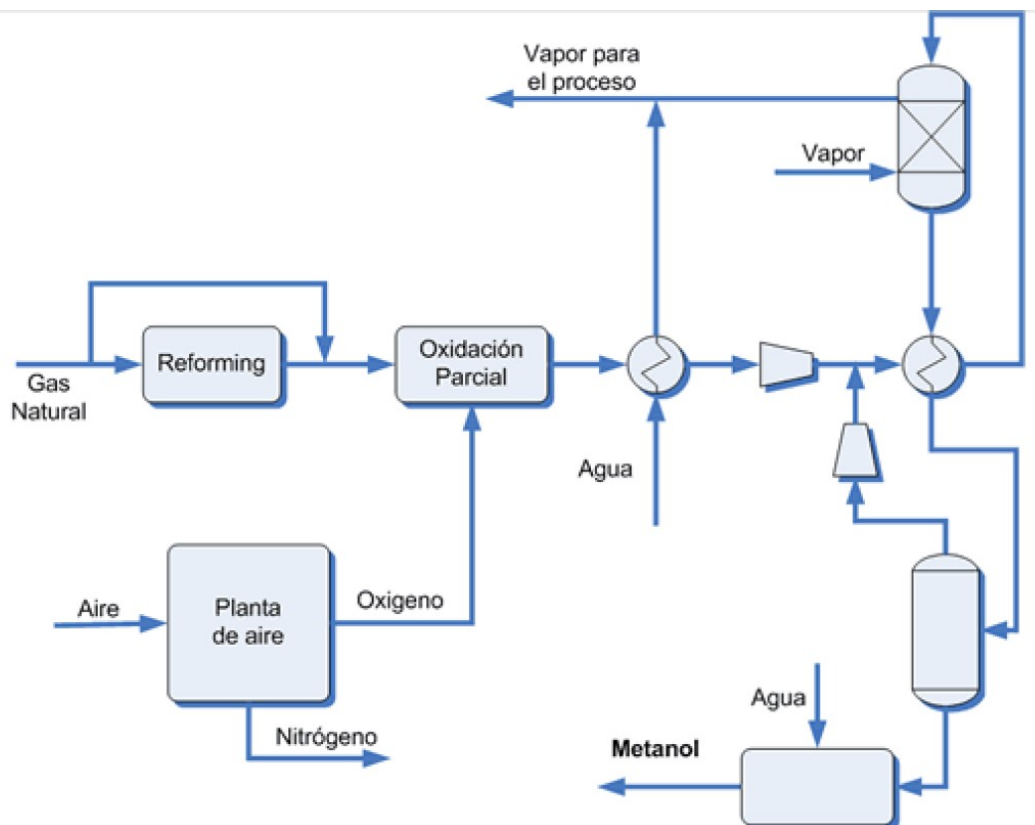


Figura 21: Esquema procés de Lurgi per obtenir metanol. Extret de:

http://www.edutecne.utn.edu.ar/procesos_fisicoquimicos/Obtencion_de_Metanol.pdf

7.6.3 Procés ICI (*Imperial Chemical Industries*)

(R. Rodríguez) La única diferència que té respecte d'altres processos és el reactor, ja que l'obtenció del gas de síntesis i la purificació del metanol són similars a tots els processos. En aquest cas la síntesis catalítica del metanol es produeix en un reactor de llit fluïditzat, en el qual el gas de síntesis ingressa per la base i el metanol gasós surt per la part superior. El catalitzador es manté així fluïditzat dins el reactor, el qual es refredat per aigua en estat d'ebullició, obtenint-se vapor d'aigua que s'utilitza en altres sectors del procés. La destil·lació del metanol per purificar-lo es realitza en dues columnes en lloc d'una sola (Figura 22). La resta és molt semblant al procés de Lurgi explica't a l'apartat anterior.

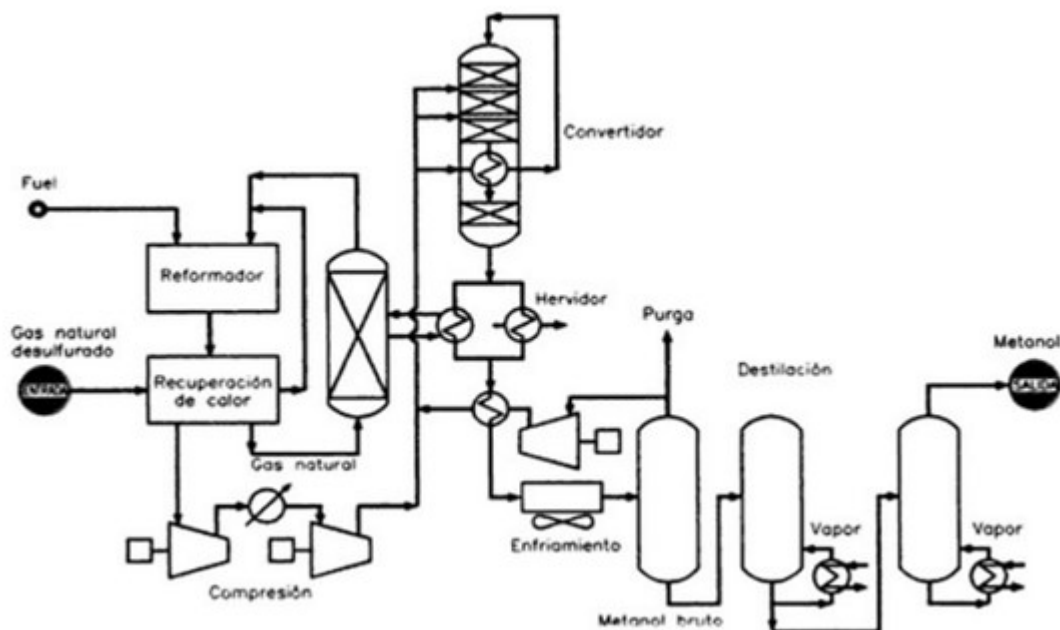


Figura 22: Procés ICI per obtenir metanol. Extret de:

<http://reader21.docslide.net/store21/html5/352016/55cf8658550346484b96bb40/bgc.png>

7.6.4 Comparació

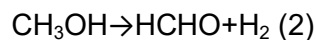
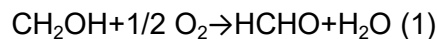
En aquest cas tant el procés de Lurgi com el de ICI són pràcticament igual de bons, doncs utilitzen els mateixos catalitzadors de ZnO i de Cr_2O_3 . Les úniques diferències que hi ha són el tipus de reactor i la manera de destil·lació per tal de purificar el metanol. La destil·lació destructiva seria el pitjor mètode respecte als altres.

7.7 Formaldehid

Es un compost orgànic altament volàtil i molt inflamable. La seva fórmula és CH_2O . En condicions normals és un gas incolor, d'una olor penetrant i molt soluble en aigua i esters. S'utilitza per a la conservació de mostres biològiques i cadàvers. També s'utilitza en la fabricació de tèxtils sense arrugues, en alguns cosmètics i en productes de bany.

7.7.1 Procés amb catalitzador de plata

En les primeres plantes de fabricació d'aldehid, el metanol era oxidat per mitjà d'un catalitzador de coure, que han sigut gairebé completament substituïts per catalitzadors de plata. La reacció catalítica del metanol amb catalitzador de coure (1) i (2) succeeix a pressió atmosfèrica i a una temperatura de entre 600 i 650°C.



Entre el 50 i 60% es forma per la primera reacció, que és exotèrmica, mentre que la resta es forma segons la segona que és endotèrmica. El resultat net ambdues reaccions és exotèrmic. També es produeixen altres productes en traces com el monòxid de carboni, el diòxid de carboni i l'àcid fòrmic degut a altres reaccions que s'esdevenen.

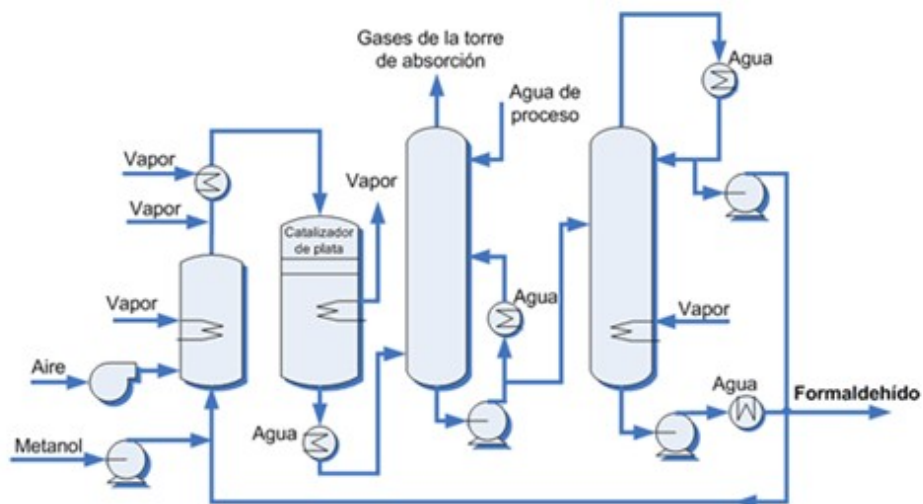


Figura 23: Obtenció de formaldehid a partir de metanol amb catalitzador de plata. Extret de:

<https://www.textoscientificos.com/quimica/formaldehido/obtencion>

En el procés hi ha pèrdues físiques i petites quantitats de metanol no reaccionat en el producte final, de manera que el rendiment global de la conversió del metanol a formaldehid en pes varia entre el 86 i el 90%.

La mescla d'alimentació es genera bufant aire en un recipient amb metanol escalfat (figura 23), generant així gasos que es mesclen després amb vapor d'aigua. La mescla passa per un sobreescalfador anant després cap al catalitzador de plata on es produeixen les reaccions (1) i (2). La mescla que surt del reactor conte formaldehid, metanol, hidrogen, gasos inerts que provenen de l'aire i altres subproductes en menor proporció. La mescla és ràpidament refredada en un generador de vapor d'aigua i després en un bescanviador de calor amb aigua. Posteriorment entra en una torre d'absorció per la part inferior.

A la torre d'absorció, el formaldehid i el metanol passen a l'aigua que flueix a contracorrent, separant-se així dels gasos inerts, de l' hidrogen i dels components restants que hi estan en proporcions mes petites. La mescla formada pel formaldehid i el metanol en aigua s'envia a una torre de destil·lació fraccionada on el metanol es recupera i s'envia de nou cap al reactor i s'obté formaldehid al 55% en pes, es refreda en un bescanviador de calor amb circulació d'aigua i després travessa un equip d'intercanvi iònic on es limita l'àcid fòrmic residual.

El catalitzador de plata té una vida útil satisfactòria, de tres a vuit mesos podent ser recuperat. Es contamina fàcilment amb sofre.

La reacció succeeix en condicions essencialment adiabàtiques amb un gran augment de la temperatura en la superfície d'entrada del catalitzador.

El control de la temperatura és predominant per balanç tèrmic en la forma d'excés del metanol o excés de vapor d'aigua o ambdós, en la alimentació. Si es busca una quantitat entre el 50 i 55% de formaldehid i no mes de 1.5% de metanol, la quantitat de vapor d'aigua que pot afegir-se a la mescla és limitada.

El gasós sortints de la reacció van a una torre d'absorció i la part eliminada conte un 20% en mols d'hidrogen i té un alt poder calorífic. Amb l'increment dels costos del combustible així com la major importància atribuïda al medi ambient, aquest gas es crema amb dos propòsits: per generar vapor i evitar l'alliberació de compostos orgànics i de monòxid de carboni a l'atmosfera.

El formaldehid aquós corroeix els acres, però en fase gasosa no. Per tant totes les parts del equips en contacte amb les solucions calentes de formaldehid han de ser d'acer inoxidable.

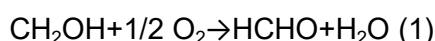
L'etanol que s'utilitza com a matèria primera s'obté per destil·lació . Pel metanol veure 7.6.

7.7.2 Procés amb catalitzadors amb òxids de metalls

L'oxidació del metanol a formaldehid amb catalitzador de pentòxid de vanadi va ser el primer dels catalitzadors que s'han utilitzat en aquest mètode i va ser patentat al 1921, al 1933 es va patentar un catalitzador d'acer, que s'utilitza més actualment. Aquests catalitzadors han sigut millorats per l'agregació d'òxids d'altres metalls i mètodes d'activació així com la preparació.

En aquest procés, tot el formaldehid s'obté per mitjà de reaccions exotèrmiques a pressió atmosfèrica i a una temperatura de 300-400°C. Amb un apropiat control de la temperatura és possible obtenir una conversió del metanol superior al 99%. El subproductes no desitjats poden ser àcid fòrmic i monòxid de carboni. En el procés hi ha petites pèrdues físiques i petites quantitats de metanol al producte final, per el que el rendiment global de la reacció varia entre el 88 i el 92%, lleugerament superior al procés amb catalitzador de plata.

El metanol es vaporitza i mescla amb aire i gas que s'elimina de la torre d'absorció, ingressant després en un reactor on travessa els tubs de catalitzador, que és on es produeixen les reaccions químiques (1) i (2). La calor que alliberen les reaccions es utilitzada per evaporar el fluid de transmissió de calor, el qual després es condensat per tal de generar vapor; d'aquesta forma es controla la temperatura del reactor. El producte resultant abandona el reactor per la part inferior d'aquest, el qual es refreda abans d'ingressar a la torre d'absorció per la part inferior d'aquesta.



La concentració final de formaldehid es controla pel cabal d'aigua que ingressa a la torre d'absorció per la part superior d'aquesta (Figura 24). S'arriba a obtenir un producte amb una concentració de formaldehid superior al 55% i menys del 1% de metanol. L'àcid fòrmic es remogut per intercanvi de ions.

L'absència d'una torre de recuperació de metanol es una òbvia avantatge sobre el mètode convencional amb catalitzador de plata.

Els catalitzadors amb òxids de metalls tenen una vida útil de 12 a 18 mesos els quals son comparats amb els catalitzadors de plata més resistents als contaminants. Els catalitzadors amb òxids de metalls es requereix canviar-los cada més temps, però es triga més en canviar-los.

Els gasos alliberats s'incineren per motius ambientals.

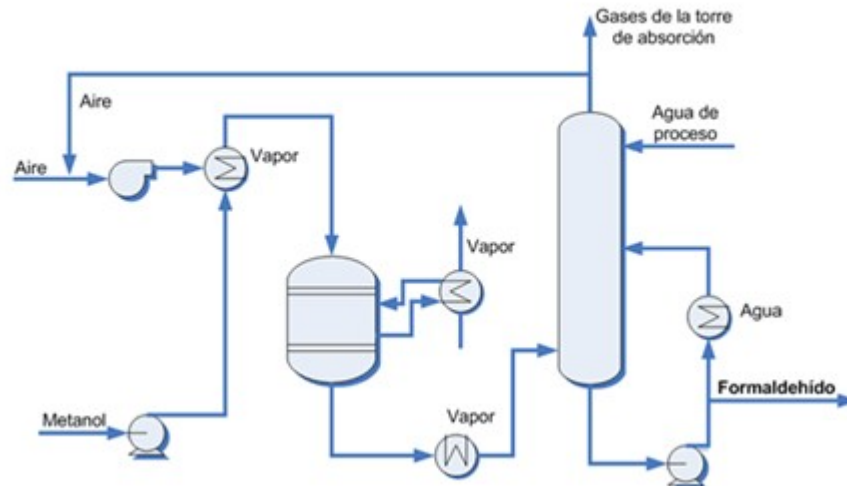


Figura 24: Obtenció del formaldehid a partir del metanol amb catalitzador d'òxid de metall. Extret de:

<https://www.textoscientificos.com/quimica/formaldehido/obtencion>

7.7.3 Comparació

- En el procés que s'usa catalitzador de plata la conversió en pes del metanol a formaldehid és de 86-90% mentre que amb òxids de metall és un rang més alt, del 88-92%.
- Amb el catalitzador de plata es produeixen com a subproductes monòxid de carboni, diòxid de carboni i àcid fòrmic mentre que usant òxids de metalls no es forma diòxid de carboni.
- En el procés del catalitzador de plata s'arriba fins als 600°C mentre que amb òxids als 400°C per a obtenir una millor conversió.

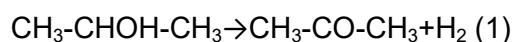
Per la qual cosa podem concloure que el millor procés és el que utilitza els catalitzadors amb òxids de metalls.

7.8 Fabricació de la cetona

És un compost químic de fórmula $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$. A temperatura ambient és un líquid incolor amb una olor característica. A banda d'utilitzar-se com a dissolvent, també té excel·lents qualitats en l'extracció de taques. S'utilitza en la fabricació de plàstics, fibres, medicaments i altres productes químics.

7.8.1 Deshidrogenació del isopropanol

A l'entrada, l'isopropanol diluït es mescla amb un corrent reciclat de isopropanol i aigua que s'hi afegeix abans d'entrar al vaporitzador i el corrent entra en aquest vaporitzador. A la sortida d'aquest equip entra al reactor (1) en el qual es produeix la deshidrogenació del isopropanol en fase vapor a 700K. Donat que la reacció és endotèrmica i el reactor s'escalfa mitjançant la circulació de sals foses. Es produeix la següent reacció de deshidrogenació:



La mescla sortint del reactor passa per dos bescanviadors (Figura 25); en el primer es refreda a 480K, generant vapor de baixa pressió i en el segon es condensa a 340K. Aquest condensat es separa en un dipòsit flash, que es on es produeix una destil·lació on l'aliment es vaporitza completament o parcialment per produir un vapor més ric en el component més volàtil. La fracció de gas d'aquest dipòsit flash alimenta una columna d'absorció per tal de recuperar part de la cetona que conté. La fracció líquida es mescla amb la sortida pel fons de l'absorbidor i s'alimenta a una primera columna de destil·lació. En aquesta columna, és separa pel cap la cetona. També disposa d'una ventilació per evitar l'acumulació de substàncies que no condensin. El fons de la columna de destil·lació està compost principalment per aigua i isopropanol que no ha reaccionat, mescla que s'introdueix en una segona columna de destil·lació, de manera que pel fons s'obté aigua i per la part superior l'azeòtrop alcohol/aigua que es recicla al vaporitzador.

Per tal de minimitzar les pèrdues de cetona en el gas sortint de l'absorció, s'utilitza un procés de mitja-alta pressió, on l'absorbidor treballa a 17 atmosferes.

L'isopropanol utilitzat com a matèria primera s'obté per hidratació indirecta amb àcid sulfúric o per hidratació directa del propilè.

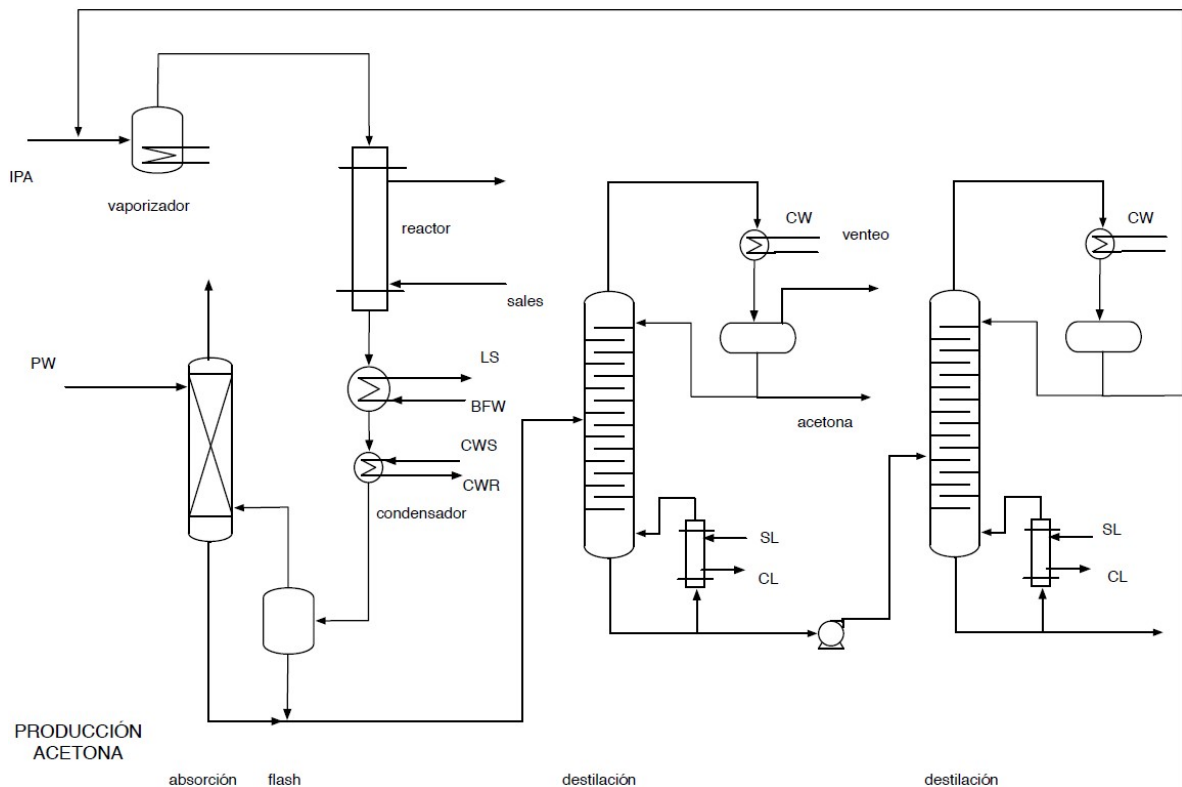


Figura 25: Deshidrogenació del isopropanol per obtenir cetona. Extret de:

http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/control_procesos/docs/acetona_junio2012.pdf

7.8.2 Procediment del cumè

Procés que ja s'ha explicat com obtenció de fenol a partir del cumè.

7.8.3 Comparació

En la producció de cetona, concretament propanona, el procediment que passa pel producte intermedi "cumè", treballa a temperatura força inferior que la deshidrogenació del propanol, encara que el procediment del cumè allibera molta calor, també produeix fenol, el qual es port comercialitzar be, utilitzant H_2SO_4 com a dissolvent de manera que el propi reactiu actua com a catalitzador; s'obté els subproductes metilestirè ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$) i acetofenona ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$). D'altra banda la deshidrogenació del isopropanol es fa a uns 400°C , utilitzant un catalitzador de coure i aigua com a dissolvent i també s'obté hidrogen gas. Per tant el millor seria el procediment del cumè.

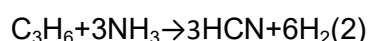
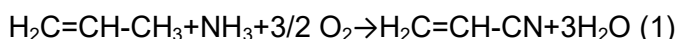
7.9 Obtenció de l'àcid cianhídric

De fórmula HCN, és un líquid incolor, molt verinós i molt volàtil. S'utilitza per a fabricar plàstics, explosius, cautxú, colorants, nylon, productes farmacèutics...

7.9.1 Procés Sohio

Per a obtenir cianur d'hidrogen s'utilitza un reactor de llit fluid de múltiples etapes on es produeixen les reaccions (1) i (2). L'aire comprimit es preescalfa fins als 350°C en un bescanviador amb el gas que surt del reactor (figura 26) per tal de fluïditzar el catalitzador sòlid de vanadi que es troba a l'interior del reactor, disposat en 10 llits en sèrie, separats per plats perforats. L'amoníac i el propilè, prèviament vaporitzats i reescalfats a 150°C, s'introdueixen en el tercer o quart llit de catalitzador del reactor, reaccionant amb gran desprendiment de calor al llarg del reactor, que va travessant els successius llits de catalitzador, en els que es disposen refrigerants que produeixen vapor d'aigua a alta pressió. Part del catalitzador és arrossegat amb els gasos en el seu recorregut vertical a través dels llits de catalitzador, de manera que es separa en una sèrie de ciclons disposats a l'interior del reactor, els quals descarreguen el catalitzador al primer llit, en el que té lloc la seva regeneració.

Les reaccions que es produeixen al reactor són les següents:



Degut a que les reaccions secundàries també produeixen acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) i cianur d'hidrogen, a més de monòxid de carboni i diòxid de carboni. Els gasos surten del reactor a 480°C i a 2 atmosferes i després de refredar-los van a una torre d'absorció amb aigua freda a contracorrent; d'aquesta forma s'aprofita la bona solubilitat dels nitrils en aigua per separar-los de la resta dels gasos (N_2 , CO , CO_2 i propilè no reaccionat). No és necessari recuperar propilè no reaccionat, donat que els catalitzadors disponibles actualment proporcionen alts graus de conversió, però a més la seva separació és difícil, en conseqüència els gasos passen per un incinerador per cremar el monòxid de carboni i el propilè.

La solució aquosa dels nitrils s'introdueix en una columna splitter d'acril/acetonitril de manera que es separa l'azeotrop que conté gairebé la totalitat de l'àcid cianhídric de l'aigua amb acetonitril mitjançant destil·lació extractiva amb aigua. Pel cap surt un azeotrop acrilonitril-aigua que conte

pràcticament tot l'àcid cianhídric. Provocada la separació de les fases de l'azeotrop mitjançant refredament, de manera que la fase aquosa es retorna a la columna com a reflux, i l'orgànica és tracta tot seguit – primer -en una altra columna per tal de separar-ne l'àcid cianhídric i – després - en dues altres columnes successives, per separar-ne substàncies més lleugeres i d'altres més pesades que acompanyen l'acrilonitril

El corrent de fons de la torre splitter d'acrilo-acetonitril és aigua amb acetonitril (Figura 26) i petites quantitats d'àcid cianhídric, pel que abans d'abocar-la com efluent cal separar-ne els nitrils en una columna de destil·lació: pel cap s'obté la totalitat d'àcid cianhídric junt amb l'azeotrop acetonitril-aigua que s'envia a incinerar i pel fons surt l'aigua pràcticament inodora.

Com a residus del procés s'obté àcid cianhídric, que s'utilitza principalment a la manufactura de metilmetracrilat i acetonitril, el qual pot ser tractat per a obtenir un producte industrial utilitzat com a reactiu.

Cal tenir en compte que encara que s'obté àcid cianhídric, és més eficient en termes econòmics si també es comercialitza amb l'acrilonitril, ja que aquest procés està creat per a obtenir aquest últim.

El propè utilitzat com a matèria primera s'obté producte de la termòlisis (Separació d'un compost en dos o més substàncies) del petroli i posteriorment es separa d'altres productes per destil·lació a baixa temperatura.

Sohio process

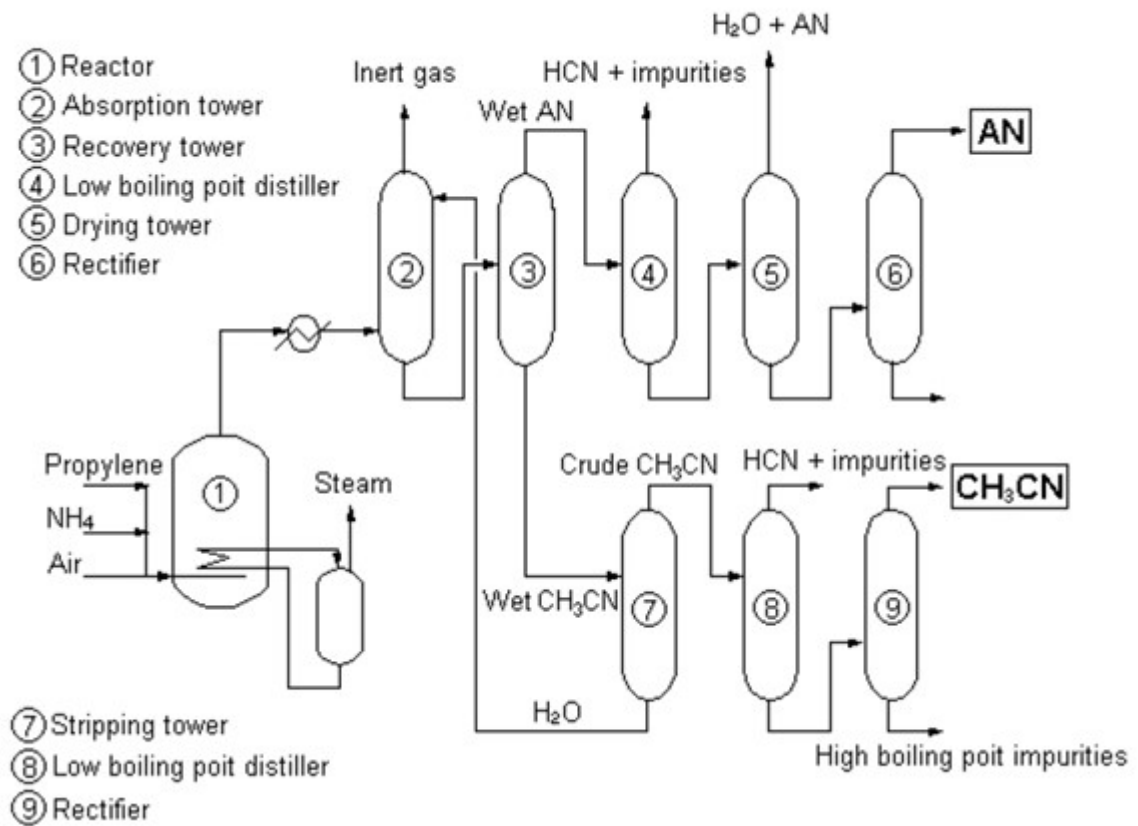
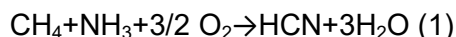


Figura 26: Procés Sohio per a obtenir acid cianhídric. Extret de:

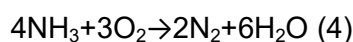
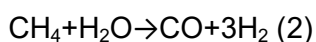
http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwil7Mrz0fnTAhXJXhoKHcVhAoo4ChAWCC8wAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.sistemamid.com%2Fdownload.php%3Fa%3D7124&usg=AFQjCNF0SwC_lmTck2pxqSfE03uzkXJ0GA

7.9.2 Mètode d' Andrussow

S'obté el cianur d'hidrogen per l'oxidació del metà i l'amoníac en presència d'oxigen (1) i un catalitzador de platí; es una reacció fortament exotèrmica:



La calor que allibera aquesta reacció (1) fa que es produeixin diverses reaccions secundaries (2), (3) i (4), les quals es poden reduir reduint el temps de contacte dels reactius amb el catalitzador:



En aquest procés el gas natural es mescla amb amoníac i s'hi afegeix aire comprimit en una proporció molt propera a la que correspon a la reacció teòrica (3/2:1).

La mescla es porta al reactor (Figura 26) on passa s'obre una malla de platí-rodí o platí-iridi que actua com a catalitzador, mentre es vigila i controla rigorosament la temperatura i el límit superior d'inflamabilitat. La reacció té lloc a més de 1000°C i a pressió atmosfèrica, amb una velocitat de pas de la mescla d'uns 3 m/s a la zona del catalitzador. Per evitar la descomposició del HCN produït, l'efluent gasós es refreda ràpidament i el vapor d'aigua produït al bescanviador de calor s'utilitza en altres fases del procés.

L'efluent gasós refredat es renta amb àcid sulfúric diluït per eliminar l'amoníac que no ha reaccionat i evitar així la polimerització del HCN. Com que la solució de sulfat d'amoni és un residu d'una costosa eliminació, s'han desenvolupat processos d'eliminació del amoníac, com utilitzar una dissolució dihidrogenfosfat d'amoni (fosfat monoamònic)

El gas passa després a una columna d'absorció on el cianur d'hidrogen és absorbit en contracorrent amb aigua freda i amb la solució estabilitzada per adició d'àcid. Finalment en un rectificador s'expulsa el cianur d'hidrogen de la solució aquosa i es condensa per produir cianur d'hidrogen d'alta puresa amb un contingut aquós inferior al 0.5%.

El metà que s'utilitza s'obté de jaciments de gas natural mentre que l'amoníac s'obté a partir del procés de Haber-Bosch.

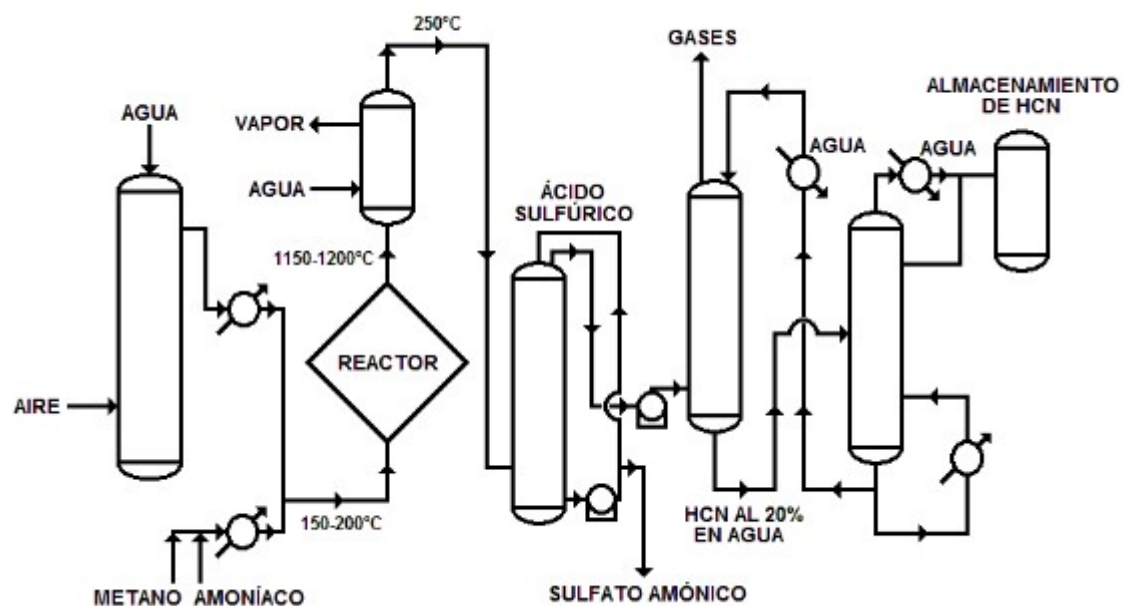
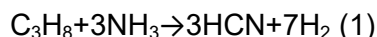


Figura 26: Esquema mètode d'Andrussow per a obtenir acid cianhidric . Extret de: <http://cbrn.es/?tag=hcn>

7.9.3 Mètode Shawiagan

En aquest procés, l'amoníac reacciona amb una mescla d'hidrocarburs, principalment propà, en un llit fluiditzat de partícules de coc a 1300-1600°C (1). El llit fluiditzat s'escalfa elèctricament mitjançant elèctrodes de grafit submergits en la mescla de partícules de gas. La reacció d'obtenció del cianur d'hidrogen és la següent:



No s'utilitza cap catalitzador. Els reactius que no reaccionen es descomponen, reduint així la quantitat d'amoníac que s'ha de separar de la mescla. Les partícules de coc es separen de la mescla en un separador centrífug (figura 7), després el gas es refreda i es passa a una columna d'absorció on el cianur d'hidrogen es separa per absorció en aigua abans de la mòlta. Les partícules de coc son reciclades.

La conversió dels hidrocarburs a cianur d'hidrogen és superior al 90%, però té un cost energètic elevat.

El propà s'obté a partir del gas natural o processos de cracking mentre que l'amoníac s'obté a partir del procés de Haber-Bosch.

7.9.4 Mètode BMA (Blausauere aus Methan und Ammoniak)

Produeix cianur d'hidrogen a partir de metà i amoníac en presència d'un catalitzador de platí i en absència d'oxigen. La següent reacció es produeix per sobre de 1200°C:



Una mescla d'amoníac i metà passa a un reactor de tubs múltiples. La mescla que surt del reactor passa després a través d'una columna d'absorció per eliminar l'amoníac que no ha reaccionat amb àcid sulfúric, i després passa per una segona columna d'absorció on el cianur d'hidrogen per absorció en aigua es separa del gas hidrogen. Després la mescla aquosa que conté el cianur d'hidrogen es purifica en una columna de rectificació de manera que s'aconsegueix una alta puresa.

Aquest mètode té una elevada conversió dels reactius, però també un elevat cost energètic. El procés en general es similar al d'Andrussow.

El metà s'obté a partir de jaciments de gas natural mentre que l'amoníac s'obté a partir del procés de Haber-Bosch.

7.9.5 Comparació

Dels quatre processos exposats, el millor mètode seria el de Sohio, ja que treballa a una temperatura inferior respecte als altres processos i encara que s'obté com a subproducte també s'obté acrilonitril, el qual té una gran demanda, i acetonitril, també com a subproductes s'obté monòxid de carboni i diòxid de carboni, treballa a temperatures de més de 400°C. El mètode d'Andrussow, que produeix hidrogen gas, el qual té també una gran demanda i vapor d'aigua, la reacció és produeix a més de 1000°C i utilitza catalitzadors de platí, els quals s'han de cuidar molt be ja que són molt cars (Taula 4). El mètode de Shawiagan té un elevat cost energètic donat que treballa a temperatures de 1300-1600°C i no utilitza cap catalitzador. Finalment el BMA també té un cost energètic molt elevat, aquest cost augmenta ja que utilitza un catalitzador de platí, amb el qual s'ha de tenir molta cura ja que és molt car i la reacció es produeix a uns 1200°C.

Taula 4: Comparació mètodes obtenció àcid cianhídric

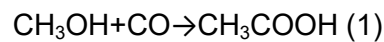
Mètode	Temperatura	Subproductes	Catalitzador
Sohio	480°C	C ₂ H ₃ N H ₂	Catalitzador de Vanadi
Andrussow	1000°C	Aigua Monòxid de carboni Nitrogen	Platí-Rodi Platí-Iridi
Shawiagan	1300-1600°C	H ₂	No hi ha
BMA	1200°C	H ₂	Catalitzador de platí

7.10 Obtenció de l'àcid acètic

La seva fórmula és $\text{CH}_3\text{-COOH}$. Té molta importància a la química orgànica com a reactiu, i a la química inorgànica com a lligam; en bioquímica té interès com a metabòlit i com a substrat.

7.10.1 Procés Monsanto

(Bailón) En aquest procés es produeix àcid acètic a partir del monòxid de carboni i del metanol (1). El monòxid de carboni i el metanol reaccionen en un reactor de mescla perfecta a 150-200°C i a una pressió de 30-60 atmosferes (1):



El catalitzador és de iodur de rodi, produint-se un conjunt molt complet de reaccions. En el mateix reactor es separen els compostos lleugers, tals com el diòxid de carboni, l'hidrogen gas i el metà de la mescla més pesada. La mescla (no lleugera) passa a un evaporador flash on es recupera (Figura 27) de manera sòlida el catalitzador, evaporant el gasos no lleugers. En una altra columna de destil·lació es separa l'àcid acètic cru del iodur de metil, l'acetat de metil i l'aigua. Posteriorment, l'àcid acètic es deshidrata en una altra columna de deshidratació i finalment a una última columna de destil·lació es separen els components més pesats.

L'obtenció de les matèries primeres pel metanol (veure 7.6) i pel CO (veure 7.1)

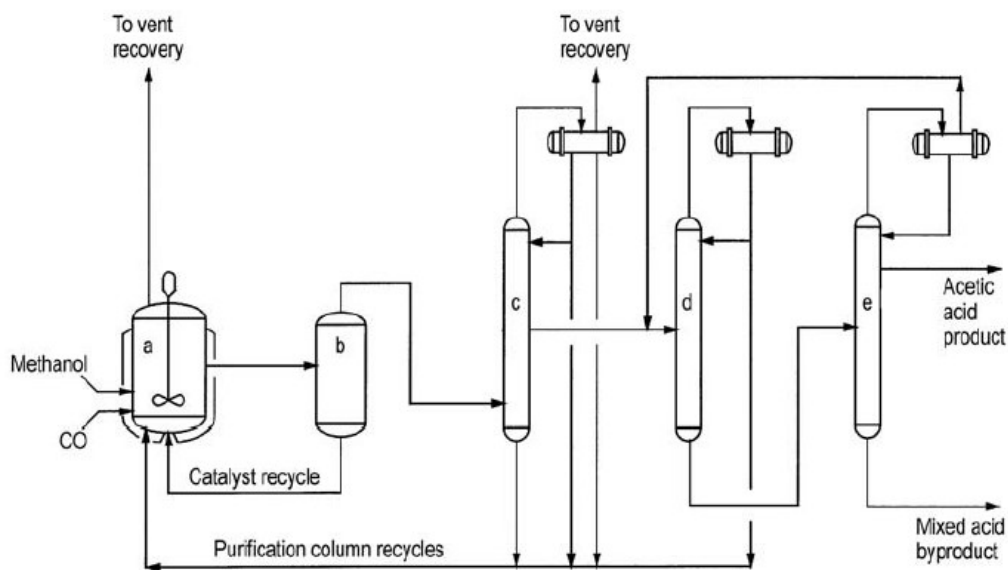
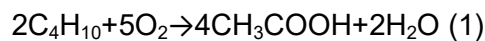


Figura 27: Procés Monsanto per obtenir àcid acètic. Extret de:

http://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_5/Tema%205.pdf

7.10.2 Procés d'oxidació del butà

(Bailón) La reacció d'oxidació del butà (1) es realitza a 150-200°C i a 54 atmosferes. Els catalitzadors adequats són els acetats de cobalt, manganès, níquel o crom. Es formen nombrosos subproductes com aldehids, cetones, esters i alcohols. També es forma aigua com a subproducte i àcids monocarboxílics volàtils com el fòrmic, l'acètic, el propanoic i el butanoic. La reacció principal d'oxidació del butà produïda és la següent:



El corrent de productes sortints del reactor passen per un condensador, on part del corrent es condensa. Després passen per un col·lector on part dels gasos són recirculats cap al reactor, però passant per un compressor en aquest camí abans de tornar de nou al reactor (figura 28). La resta de productes arriben a un recipient de separació on es recirculen les substàncies que no han reaccionat. Posteriorment el corrent passa a una columna de pressió on s'eliminen els òxids de metalls. Finalment passa per diverses columnes de destil·lació: es separa el dissolvent a la primera, a la segona l'aigua, a la tercera l'àcid fòrmic i en la última es separa l'àcid acètic de l'àcid propanoic i els residus líquids.

La font d'oxigen utilitzada és aire mentre que el butà procedeix de la destil·lació del petroli.

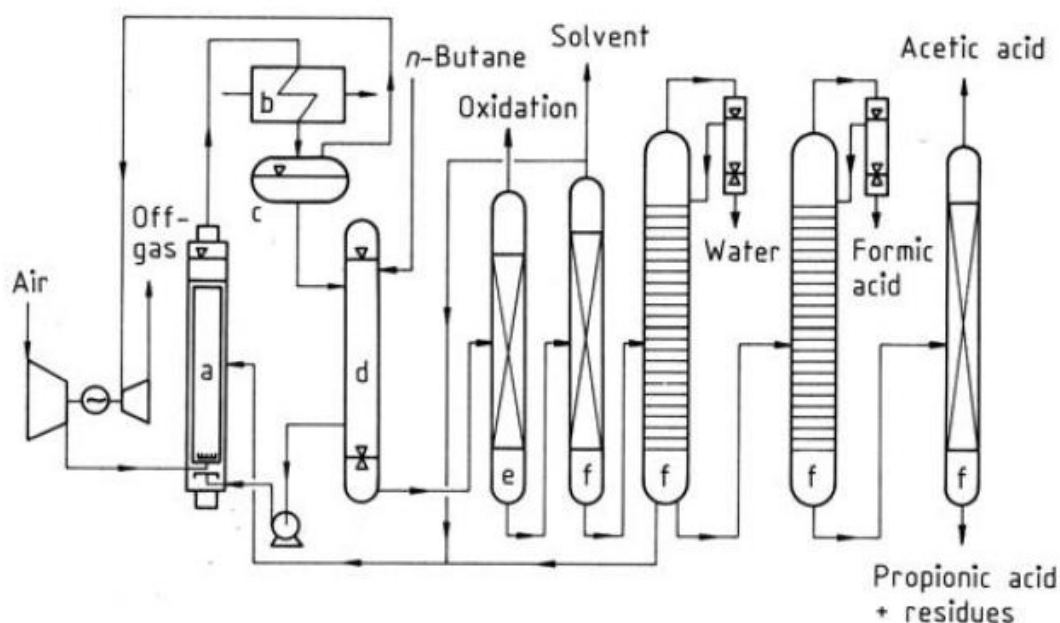


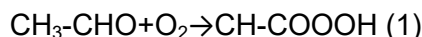
Figura 28: Esquema d'oxidació del butà per obtenir àcid acètic. Extret de:

http://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_5/Tema%205.pdf

7.10.3 Oxidació de l'acetaldehid

(Bailón) L'oxidació de l'acetaldehid a àcid acètic succeeix per un mecanisme radicalari en el que es forma àcid peracètic en les etapes (1) i (2) de iniciació en el reactor, a 600° i 5 atmosferes amb catalitzadors d'acetat de cobalt, manganès o coure.

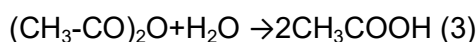
S'utilitza oxigen pur per a la reacció d'oxidació:



Posteriorment es forma l'anhídrid acètic.



L'àcid acètic s'obté per absorció del anhídrid acètic en aigua:



L'acetaldehid, l'oxigen pur, l'aigua, el dissolvent i el catalitzador entren al reactor i reaccionen (figura 29). Els productes obtinguts van a parar a una columna on es separa l'acetaldehid, que es recircula per a que torni al reactor. La resta passa a una altra columna on es separen els productes secundaris de la resta de productes. Després el corrent passa a una segona columna on es separa l'àcid acètic i el dissolvent de la resta de productes. Finalment el dissolvent arriba a una tercera i ultima columna on es recupera el dissolvent i s'obté anhídrid acètic.

L'obtenció dels reactius acetaldehid (veure 7.11) i d'oxigen (veure 7.3)

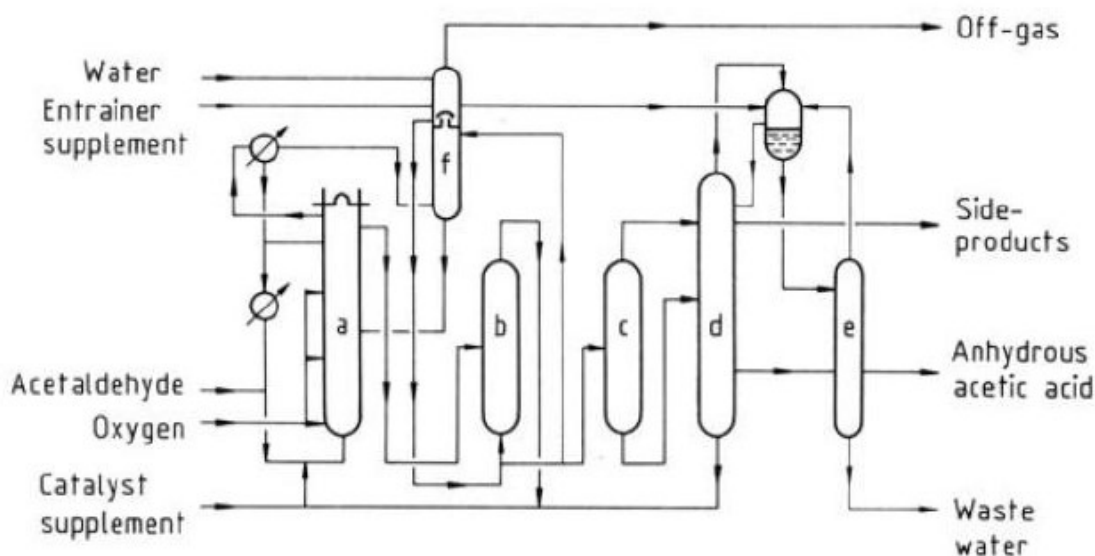


Figura 29: Esquema d'oxidació de l'acetaldehid a acid acetic. Extret de:

http://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_5/Tema%205.pdf

7.10.4 Comparació

Taula 5: Comparació mètodes d'obtenció d'àcid acètic

Mètode	Temperatura	Catalitzador (Es suficient amb un dels esmentats)	Pressió	Subproducte
Monsanto	150-200°C	Iodur de rodi	30-60 atm	CO ₂ H ₂ CH ₄ CH ₃ I C ₃ H ₆ O ₂ Aigua
Oxidació del butà	150-200°C	C ₄ H ₆ CoO ₄ C ₄ H ₆ MnO ₄ C ₄ H ₆ NiO ₄ C ₄ H ₆ CrO ₄	54 atm	Aldehids Cetones Esters Alcohols Acids carboxílics aigua
Oxidació d'acetaldehid	600°C	C ₄ H ₆ CoO ₄ C ₄ H ₆ MnO ₄	5 atm	C ₃ H ₆ O ₂ aigua

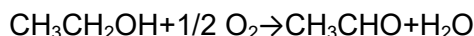
Potser el millor procés seria el Monsanto, treballa a una temperatura relativament baixa i s'obtenen pocs subproductes, pel que seria més fàcil aplicar la separació, tot i que treballa a una pressió molt elevada (Taula 5). El segon millor seria difícil de decidir, doncs l'oxidació del butà treballa a temperatura mes baixa i a una pressió que estaria dins dels paràmetres del procés Monsanto utilitzant aire com a reactiu, tot i que treballa a una pressió molt elevada, mentre que l'oxidació d'acetaldehid es fa a pressió molt mes baixa que els altres processos obtenint pocs subproductes, però utilitza oxigen pur que es molt més car i difícil de produir

7.11 Obtenció d'acetaldehid

Compost orgànic de fórmula $\text{CH}_3\text{-CHO}$. És un líquid orgànic volàtil, incolor i una olor característica lleugerament afrutada. Molt tòxic i cancerigen. Producte de partida de molts plàstics i pintures. També s'utilitza com a conservant.

7.11.1 Obtenció a partir de l'etanol

(Bailón) Es produeix per oxidació del metanol amb aire, en presència d'un catalitzador de plata:



Aquesta reacció succeeix a 270-300°C i a 3 bars

La calor alliberada durant la reacció s'utilitza per evaporar aigua que passa a vapor. La conversió del reactiu limitant varia entre un 50 i un 70% mentre que el rendiment de la reacció ho fa entre el 97 i el 99%. L'alcohol no reaccionat i l'acetaldehid produït es separen del corrent de gas residual mitjançant un rentat amb alcohol (etanol) fred, a més d'una posterior destil·lació. El gas residual està format principalment per nitrogen de l'aire, hidrogen, metà, monòxid de carboni i diòxid de carboni; aquests dos últims procedirien d'una reacció de combustió que es produeix en petita quantitat.

La mescla que entra al reactor està formada per aire el qual es comprimeix en un compressor i es barreja amb l'etanol (figura 30). La mescla sortint del reactor passa a un condensador i després passa a una columna on es separa el gas residual de la resta del corrent. Després, arriba a una segona columna on es separa l'acetaldehid de l'etanol. L'etanol no reaccionat passa per un condensador, el qual s'utilitza com a alcohol de rentat o bé retorna cap al reactor.

L'etanol s'obté per destil·lació azeotròpica en una mescla amb benzè o ciclohexà, i l'oxigen de l'aire.

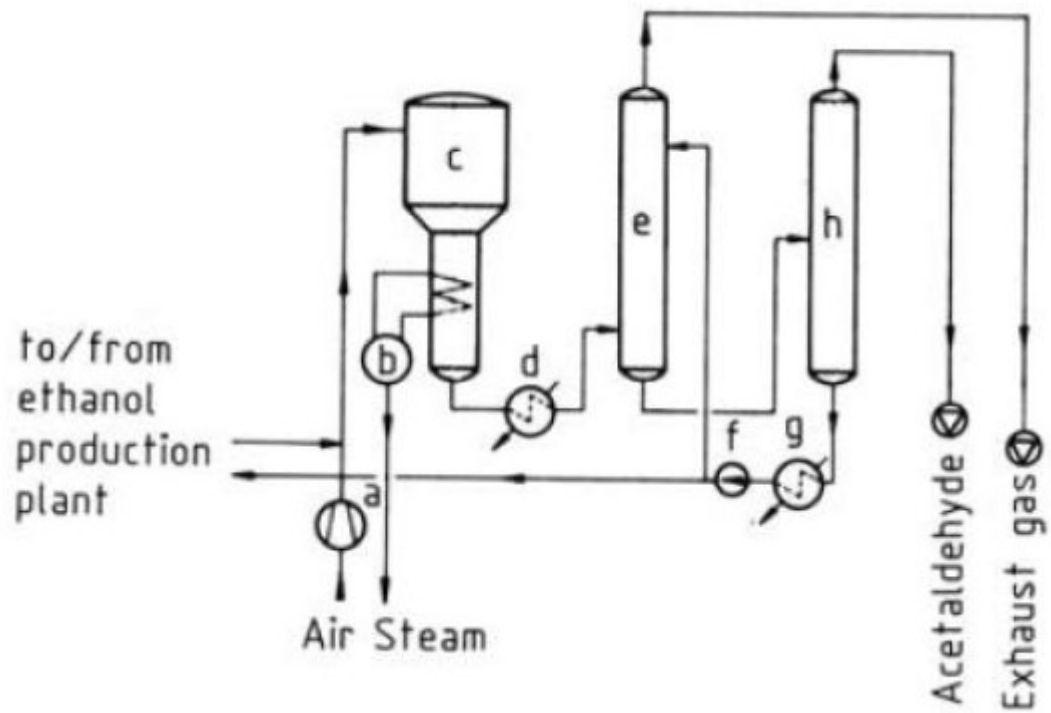
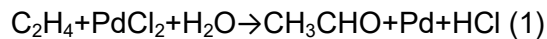


Figura 30: Esquema obtenció acetaldehid a partir d'etanol. Extret de:

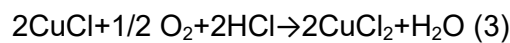
http://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_5/Tema%205.pdf

7.11.2 Oxidació catalítica de l'etilè

(Bailón) S'hi produeixen tres reaccions en solucions aquoses de PdCl_2 i CuCl_2 que actuen com a catalitzador. La reacció d'oxidació de l'etilè (1) es realitza a 130°C i 400 kilopascals de pressió. L'etilè s'oxida a acetaldehid reaccionant amb aigua i reduint la sal de pal·ladi, a pal·ladi metàl·lic:



La sal de pal·ladi es regenera per reducció d'una sal cúprica a cuprosa (2) i aquesta alhora es regenera amb oxigen utilitzant aire (3):



En aquest procés l'oxigen pur i l'etilè entren al reactor mentre que el catalitzador circula dins la torre. Un cop ha reaccionat surt el corrent que va a un separador, on es separen els productes del catalitzador. La mescla resultant es refreda en un condensador i arriba a una torre de rentat amb aigua, on es recircula el gas etilè que no reaccionat. L'acetaldehid cru al 10% es destil·la en dues etapes: la primera extractiva amb aigua és separen els subproductes lleugers i a la segona es separen els pesats per la base, mentre que pel cap surt l'acetaldehid pur.

L'etè s'obté per ruptura amb vapor d'hidrocarburs de refineria.

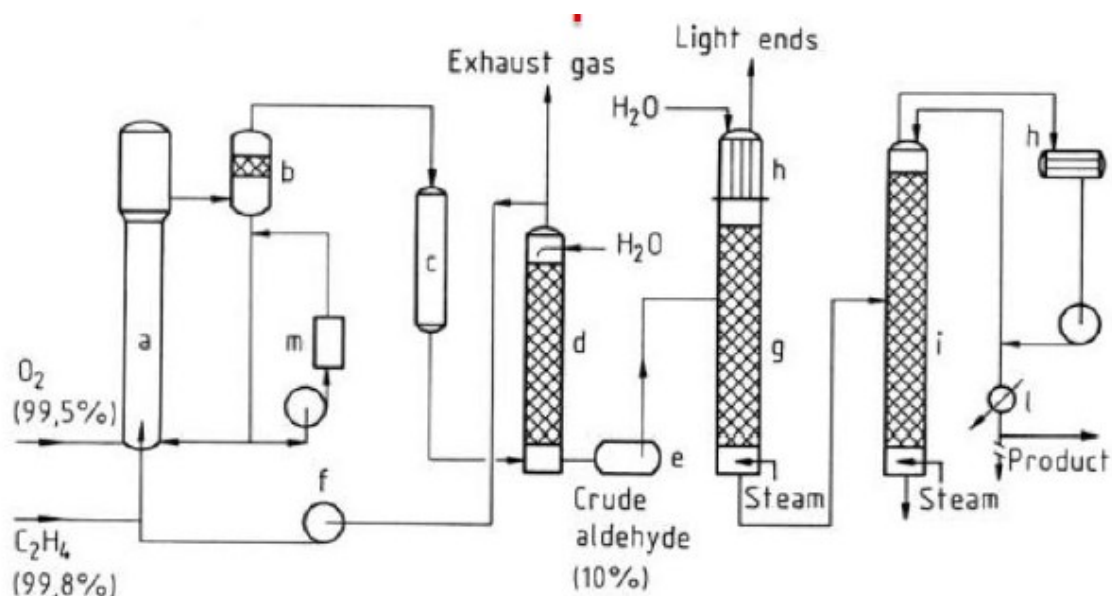


Figura 31: Esquema oxidació de l'etilè a acetaldehid. Extret de:

http://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_5/Tema%205.pdf

7.11.3 Comparació

Es podria dir que es millor el procés d'obtenció d'acetaldehid a partir del metanol, donat que aquest treballa amb aire i no amb oxigen pur com ho fa l'altre mètode, encara que té una conversió relativament baixa. Tot i que el primer procés d'obtenció a partir de l'etanol genera residus com: el nitrogen, metà, monòxid de carboni, diòxid de carboni i hidrogen gas, el segon procés genera: diòxid de carboni, cloroetans, clorometans, àcid acètic, crotonaldehid i acetaldehids clorats. El segon mètode treballa a una temperatura més baixa que el primer.

8 Conclusió

En aquest treball he pogut descobrir quin seria el millor mètode per a la producció tenint en compte consum, conversions, temperatures... Però també que en determinades situacions hi ha altres que poden ser millors en funció dels interessos que es tinguin en la producció.

Alhora de decidir quin procés és millor he tingut en compte les temperatures de treball, la pressió, els subproductes generats, tant si son contaminants o no i també si es poden comercialitzar, l'ús de catalitzadors i les matèries primeres utilitzades.

L'aspecte al que he donat més importància es en els subproductes, doncs aquests són els que poden produir més contaminació i des de el punt de vista econòmics poden provocar multes. Després tenia en compte si es treballava a una pressió o temperatura molt elevada ja que això genera un elevat cost energètic.

9 Bibliografia

Alambiques , *Historia del alambique* [en línia]. [Consulta el 14-2-2017]. Disponible a:

<http://www.alambiques.info/historia.htm>

Ayudamos conocer. *Proceso Monsanto* [en línia]. [Consulta el 26-5-2017]. Disponible a:

<http://ayudamosconocer.com/significados/letra-p/proceso-monsanto.php>

Ayudamos conocer, *Proceso Shawiagan* [en línia]. [Consulta el 24-4-2017]. Disponible a:

<http://ayudamosconocer.com/significados/letra-p/proceso-shawinigan.php>

R. Bailón. *Productos de oxidación del etileno* [en línia]. [Consulta el 28-5-2017] Disponible a:

http://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_5/Tema%205.pdf

Colin Baird/ Michael Cann. *Química ambiental*, 2012

CBRN, *HCN para engordar* [en línia]. [Consulta el 20-4-2017]. Disponible a: <http://cbrn.es/?tag=hc>

Cryoplants, *Plantas de separación del aire* [en línia]. [Consulta el 10-3-2017]. Disponible a:

<http://www.cryoplants.es/plantas-separacion-aire>

Dquimia, *Hidrocarburos aromáticos y productos derivados* [en línia]. [Consulta el 24-3-2017].

Disponible a:

http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/tqindustrial/docs/cap5_aromaticos.pdf

Dquimia , *Hidrogeno, gas de síntesis y derivados* [en línia]. [Consulta el 1-3-2017]. Disponible a:

http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/tqindustrial/docs/cap2_hidrogeno.pdf

Dquimia, *Proceso de fabricación de acetona* [en línia]. [Consulta el 12-4-2017]. Disponible a:

http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/control_procesos/docs/acetona_junio2012.pdf

ECHA, *REACH* [en línia]. [Consulta el 23-2-2017]. Disponible a:

<https://echa.europa.eu/es/regulations/reach>

Ecointeligencia, *¿Que es la economia verde?* [en línia]. [Consulta el 27-2-2017]. Disponible a:
<http://www.ecointeligencia.com/2016/01/economia-verde/>

EcuRed, *Extracción liquido-liquido* [en línia]. [Consulta el 19-2-2017]. Disponible a:
https://www.ecured.cu/Extracci%C3%B3n_L%C3%ADquido-L%C3%ADquido

El proceso por oxidación del acetaldehído. *El proceso por oxidación del acetaldehído* [en línia]. [Consulta el 5-5-2017]. Disponible a:
<https://elprocesoporoxidacindelacetaldehido.wordpress.com/2015/05/22/el-proceso-por-oxidacion-del-acetaldehido/>

P. Fernandez Diez, *Gasificación del carbón* [en línia]. [Consulta el 2-3-2017]. Disponible a:
<http://files.pfernandezdiez.es/CentralesTermicas/PDFs/17CT.pdf>

G. Fernandez. *Operación unitaria de absorción y desorción* [en línia]. [Disponible a 16-2-2017]. Disponible a: <http://www.industriaquimica.net/absorcion-y-desorcion.html>

G Fierro. *El hidrógeno: Metodologías de producción* [en línia]. [Consulta el 4-3-2017]. Disponible a:
http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion

Gobierno de España, *Sistemas de tratamiento* [en línia]. [Consulta el 24-2-2017]. Disponible a:
<http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/>

Ingurumena, *Fabricación de ácido sulfúrico* [en línia]. [Consulta el 7-3-2017]. Disponible a:
http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.eus/contenidos/documentacion/bref_sulfurico/es_bref/adjuntos/sulfurico.pdf

Concepción Jiménez-González/ David J.C. Constable. *Green chemistry and engineering, a practical design approach*, 2011

La pagina de Bedri, *Destilación* [en línia]. [Consulta el 18-2-2017]. Disponible a:
http://www.bedri.es/Comer_y_beber/Licores_caseros/La_destilacion.htm

Albert S. Matlack. *Introduction to green chemistry*, 2001

Organica 1. *Productos de oxidación del etileno* [en línea]. [Consulta el 10-5-2017]. Disponible a:
<http://organica1.org/go1/a7.htm>

I. Perdomo. *Tratamiento de los residuales sólidos de la tostación de la pirita para la obtención de cloruro de Hierro* [en línea]. [Consulta el 1-6-2017]. Disponible a:
<http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/viewFile/5161/2339>

Procesosbio, *Absorción* [en línea]. [Consulta el 16-2-2017]. Disponible a:
<http://procesosbio.wikispaces.com/Absorci%C3%B3n>

Procesosbio, *Destilación* [en línea]. [Consulta el 17-2-2017]. Disponible a:
<http://procesosbio.wikispaces.com/Destilaci%C3%B3n>

Procesosbio, *Extracción sólido-líquido* [en línea]. [Consulta el 21-2-2017]. Disponible a:
<http://procesosbio.wikispaces.com/Extracci%C3%B3n+s%C3%B3lido-l%C3%ADquido>

Quimitube, *Fabricación de ácido sulfúrico: método de las cámaras de plomo* [en línea]. [Consulta el 6-3-2017]. Disponible a: <http://www.quimitube.com/produccion-acido-sulfurico-metodo-camaras-de-plomo>

Quimitube, *Fabricación de ácido sulfúrico por el método de contacto* [en línea]. [Consulta el 7-3-2017]. Disponible a: <http://www.quimitube.com/fabricacion-acido-sulfurico-metodo-de-contacto>

J. Rodríguez i D. Rodríguez. *Historia de la contaminación química y la química de la contaminación* [en línea]. [Consulta el 14-3-2017]. Disponible a:
http://www.uclm.es/ab/educacion/ensayos/pdf/revista14/14_20.pdf

R. Rodríguez i M. Uribe. *Obtención del metanol propiedades-usos* [en línea]. [Consulta el 27-3-2017]. Disponible a:
http://www.edutecne.utn.edu.ar/procesos_fisicoquimicos/Obtencion_de_Metanol.pdf

R. Simone, *Oxígeno para uso médico producido con tecnología PSA* [en línea]. [Consulta el 13-3-2017]. Disponible a:
http://www.ricardodesimone.com.ar/NacEspanol/Seminario/descripcion_del_proceso.html

Sistemamid, *Polipropileno y derivados* [en línea] . [Consulta el 17-4-2017]. Disponible a:

[http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&cad=rja&uact=8&ved=0ahUK
Ewil7Mrz0fnTAhXJXhoKHcVhAoo4ChAWCC8wAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.sistemamid.com%2
Fdownload.php%3Fa%3D7124&usq=AFQjCNF0SwC lmTck2pxqSfE03uzkXJ0GA](http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&cad=rja&uact=8&ved=0ahUK
Ewil7Mrz0fnTAhXJXhoKHcVhAoo4ChAWCC8wAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.sistemamid.com%2
Fdownload.php%3Fa%3D7124&usq=AFQjCNF0SwC lmTck2pxqSfE03uzkXJ0GA)

Textos científicos, *Obtención del formaldehído* [en línea]. [Consulta el 30-3-2017]. Disponible a:

<https://www.textoscientificos.com/quimica/formaldehido/obtencion>

UB, *Extracción* [en línea]. [Consulta el 20-2-2017]. Disponible a:

http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/extraccio_tip.html#22

UCLM, *Técnicas de producción de hidrogeno y rendimientos* [en línea]. [Consulta el 3-3-2017].

Disponible a: <http://www.uclm.es/area/amf/Antoine/Energias/Hidrogeno.pdf>

UNAM , *Procesos Industriales para la obtención del fenol* [en línea]. [Consulta el 21-3-2017].

Disponible a: <http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/Fen.pdf>

Universidad tecnológica de Pereira: *Tratamiento de residuales solidos de la tostacion de la pirita para la obtencion de cloruro de Hierro*